

Methoden zur Beschreibung von chemischen Strukturen beliebiger Dimensionalität mit der Dichtefunktionaltheorie unter periodischen Randbedingungen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grads

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
Humboldt-Universität zu Berlin

von

Herrn Dipl.-Chem. Asbjörn Manfred Burow

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin:

Prof. Dr. paed. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I:

Prof. Dr. rer. nat. Andreas Herrmann

Gutachter:

1. Prof. Dr. rer. nat. Joachim Sauer
2. Prof. Dr. rer. nat. Filipp Ulrich Furché
3. Priv.-Doz. Dr. rer. nat. Marek Sierka

eingereicht am: 30. August 2011

Tag der mündlichen Prüfung: 21. November 2011

Für meine Eltern, Manfred und Edeltraud

“If I have been able to see further [...] it is because I have stood on the shoulders of giants”
(Isaac Newton in einem Brief aus dem Jahr 1675/76. Dieser Ausspruch ist jedoch schon seit dem
Mittelalter bekannt.)

Abstract

This work is a contribution in the field of theoretical chemistry and is aimed at the development of efficient methods for computation of the electron density and the energy belonging to the ground state of molecular and periodic systems. It is based on the use of Kohn Sham density functional theory (Kohn Sham DFT) and local basis functions. In this scope, the molecular and the periodic systems of any dimensionality (e.g., bulk crystals, thin films, and polymers) are treated on an equal footing using methods which are easy to implement, numerically accurate, and highly efficient. For this, the author has augmented established methods of molecular simulations for their use with periodic boundary conditions applying novel techniques. These methods have been combined to a complete DFT method.

Among these methods, the innovative approach for the RI (*resolution of identity*) method applied to the Coulomb term represents the key technology of this work. This approach relies on the decomposition of an auxiliary density into charged and charge neutral components. The explicit form of the charged part is determined applying a charge constraint. The charge neutral component is determined variationally and converged Coulomb lattice sums needed for its determination are obtained using charge neutral linear combinations of local auxiliary basis functions. The lattice sums of the Coulomb term are partitioned in near and far-field portions which are treated through an analytical integration scheme employing two and three-center electron repulsion integrals and multipole expansions, respectively, operating exclusively in real space.

The RI method is the chief ingredient for the calculation of periodic systems using local basis functions. However, the development of further methods is required to achieve overall efficiency for the consumption of storage and time. One of these methods is used to compress the density and Kohn Sham matrices for which the demand of storage grows rapidly with increasing system size. The method developed for this compression yields linear scaling for the storage demand while the time required to access individual matrix elements is independent of the system size. Moreover, numerical integration of the exchange-correlation term has been improved applying an adaptive numerical integration scheme. Its computational efficiency is achieved by the grouping of grid points and basis functions in a spatial hierarchy, i.e., the octree. This allows for an efficient screening of negligible contributions and an optimal use of hardware-optimized matrix-matrix multiplication subroutines such as the Basic Linear Algebra Subprograms.

The methods presented in this thesis are combined to the prototype of an RI-DFT program. Using this program single point energies on the Γ point can be calculated for systems with closed shells. Calculations have been performed for selected molecules and periodic systems. Corresponding results are used to assess the accuracy of the methods and the demand on resources gives information about the efficiency achieved. This program forms the foundation of an efficient and competitive DFT code. It works numerically accurate and treats molecules and periodic systems on an equal footing.

Keywords: density functional theory, periodic systems, resolution of identity, density fitting, lattice sums, sparse matrices

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist ein Beitrag auf dem Gebiet der theoretischen Chemie und beschäftigt sich mit der Entwicklung effizienter Berechnungsmethoden für die Elektronendichte und die Energie des Grundzustands molekularer und periodischer Systeme im Rahmen der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie (Kohn-Sham-DFT) und unter Verwendung von lokalen Basisfunktionen. Im Vordergrund steht dabei die einheitliche Beschreibung von Molekülen und ausgedehnten Systemen beliebiger Periodizität (zum Beispiel Volumenkristalle, dünne Filme und Polymere) mit einfachen Algorithmen bei einem hohen Maß an numerischer Genauigkeit und Recheneffizienz. Dafür hat der Verfasser bewährte molekulare Simulationsmethoden in neuartiger Form auf periodische Randbedingungen erweitert und zu einer vollständigen DFT-Methode vereint.

Von diesen Methoden ist das völlig neue Konzept für die RI-Methode (*resolution of identity*, Zerlegung der Einheit), die auf den Coulomb-Term angewendet wird, die Schlüsseltechnologie in dieser Arbeit. Es basiert auf der Zerlegung der Ersatzdichte in einen geladenen und einen ungeladenen Teil. Der geladene Teil ist durch eine Ladungsrandbedingung vollständig bestimmt. Der ladungslose Teil wird durch Variation bestimmt, wobei die dafür notwendigen, konvergenten Gittersummen durch die Verwendung von ladungslosen Linearkombinationen aus lokalen, atomzentrierten Hilfsfunktionen erhalten werden. Die Gittersummen des Coulomb-Terms werden in einen Nahfeld- und einen Fernfeld-Beitrag aufgeteilt, welche basierend auf der Ersatzdichte direkt mit Zwei- und Dreizentren-Elektronenabstoßungsintegralen bzw. mit Multipolentwicklungen berechnet werden. Ein Merkmal der Methode ist, dass sie ausschließlich im direkten Raum arbeitet.

Obwohl die RI-Methode einen wesentlichen Fortschritt für die Berechnung von periodischen Systemen unter Verwendung von lokalen Basisfunktionen darstellt, mussten weitere methodische Ansätze entwickelt werden, um eine gute Speicher- und Zeiteffizienz der gesamten DFT-Methode zu gewährleisten. Dazu gehört die Komprimierung der speicherintensiven Dichte- und Kohn-Sham-Matrizes. Die dafür entwickelte Methode sorgt für ein lineares Skalierungsverhalten des Speicherbedarfs mit der Systemgröße und für eine systemgrößenunabhängige Zugriffszeit auf einzelne Matrixelemente. Ferner wurde die numerische Integration des Austausch-Korrelationsterms durch die Anwendung eines adaptiven, numerischen Integrationsschemas verbessert, dessen Recheneffizienz durch die Gruppierung der Integrationsnetzpunkte und der lokalen Basisfunktionen in einer räumlichen Hierarchie, dem Oktandenbaum, erreicht wird. Dies erlaubt eine effiziente Rasterung vernachlässigbarer Beiträge und die optimale Nutzung von hardware-optimierten Matrix-Matrix-Multiplikationssubroutinen, wie zum Beispiel den *Basic Linear Algebra Subprograms*.

Die vorgestellten Methoden werden zum Prototypen eines RI-DFT-Programms zusammengefügt. Dieses Programm ermöglicht die Berechnung von *single point*-Energien am Γ -Punkt für Systeme mit abgeschlossenen Schalen. Es werden Berechnungen für diverse Moleküle und periodische Systeme durchgeführt, deren Ergebnisse hinsichtlich ihrer numerischen Genauigkeit bewertet werden und deren benötigte Ressourcen Aufschluss über die erreichte Effizienz geben. Das Programm bildet die Basis für ein effizientes und leistungsfähiges DFT-Programm, das Moleküle und periodische Systeme methodisch einheitlich und numerisch genau behandelt.

Schlagwörter: Dichtefunktionaltheorie, periodische Systeme, Zerlegung der Einheit, Dichteanpassung, Gittersummen, dünn besetzte Matrizes

Diese Arbeit wurde mit dem Textsatzsystem $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ unter Verwendung des Softwarepakets \LaTeX (Version 2 _{ϵ}) editiert. $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ wurde von DONALD E. KNUTH entwickelt. Informationen zu $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ befinden sich auf der Webseite <http://www.tug.org>. \LaTeX ist eine Sammlung von $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ -Makros, die von LESLIE LAMPORT entwickelt wurden. Weitere Informationen zu \LaTeX befinden sich unter <http://www.latex-project.org>.

Die Abbildungen in dieser Arbeit wurden mit folgender Software erstellt:

GNUMERIC (Informationen unter <http://projects.gnome.org/gnumeric/>): Erstellung der Diagramme.

MATERIAL STUDIO MODELING (Version 4.0, Accelrys Software Inc., 2005): Bilder von atomaren Strukturen.

XCRYSDEN (KOKALJ, A.; In: *Comput. Mat. Sci.* 28 (2003), S. 155-168. Informationen unter <http://www.xcrysden.org>): Bilder von atomaren Strukturen.

INKSCAPE (Informationen unter <http://inkscape.org>): Nachbearbeitung der Bilder, Erstellung der Schemata.

Stand aller Webadressen in der Dissertation:
August 2011

Inhaltsverzeichnis

1. Vorgeschichte – Der Kristall	1
2. Einführung	5
2.1. Motivation	5
2.2. Gittersummen im Coulomb-Term	7
2.3. Numerische Integration des Austausch-Korrelationsterms	10
2.4. Dünn besetzte Matrices	11
2.5. Skalierungsverhalten	12
3. Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie	13
3.1. Elektronendichte	13
3.2. Kohn-Sham-Gleichungen	15
3.3. Energie	16
4. Dünn besetzte Matrices	19
4.1. Rasterung von Gitterbeiträgen	19
4.2. Komprimierte Matrices	20
4.3. Aufstellen der Indexfelder	23
4.4. Speicherbedarf und Zugriffszeit	25
4.5. Direkter Zugriff	26
5. Coulomb-Term	27
5.1. Ersatzdichte	27
5.2. Zerlegung der Ersatzdichte	28
5.3. Bestimmung der Ersatzdichte	31
5.4. Coulomb-Matrix und Energie	32
5.5. Coulomb-Gittersummen	33
6. Austausch-Korrelationsterm	37
6.1. Numerische Integration	37
6.2. Gruppierung von Netzknoten und Basisfunktionen	38
6.3. Numerische Integration mittels hierarchischer Gruppierung	39
6.4. Komprimierte Austausch-Korrelationsmatrix	42
6.5. Rasterung der Matrixelemente	42
6.6. Vergleich mit bestehenden Methoden	44
7. Rechnungen und Resultate	47
7.1. Komprimierte Matrices: Speicherbedarf und Zugriffszeit	47
7.1.1. Durchgeführte Berechnungen	47
7.1.2. Strukturmodelle	49
7.1.3. Ergebnisse und Auswertung	49

7.2. Coulomb-Term: Genauigkeit und Rechenzeit	50
7.2.1. Durchgeführte Berechnungen	50
7.2.2. Strukturmodelle	51
7.2.3. Ergebnisse und Auswertung	51
7.3. Austausch-Korrelationsterm: Genauigkeit und Rechenzeit	53
7.3.1. Durchgeführte Berechnungen	53
7.3.2. Strukturmodelle	54
7.3.3. Ergebnisse und Auswertung	54
7.4. Self-consistent Field-Rechnungen	58
7.4.1. Reaktionsenergien molekularer Systeme	58
7.4.2. Superzellen eines Wasserstoff-Kristalls	59
7.4.3. Optimierung der Gitterkonstante von Magnesiumoxid	61
8. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	65
Anhänge	67
Anhang A. Konstanten und Einheiten	69
Anhang B. Fraktionelle Koordinaten	71
Anhang C. Multipolentwicklungen für Coulomb-Gittersummen	73
C.1. Ladungsdichteverteilungen	73
C.2. Momente und Multipolentwicklung	74
C.3. Gittersummen	77
C.4. Konvergenz und Invarianz von Gittersummen	78
C.5. Dipolkorrektur	81
C.6. Eigenschaften der Momente, ihrer Transformationen und der Gittersummen	83
Anhang D. Koordinaten der Strukturmodelle	89
Abkürzungen und Akronyme	93
Literaturverzeichnis	95
Publikationsliste des Verfassers	105
Selbständigkeitserklärung	107
Danksagung	109

Kapitel 1.

Vorgeschichte – Der Kristall

Diese Dissertation befasst sich mit Berechnungsmethoden aus der theoretischen Chemie zur Beschreibung von periodischen Systemen, die im physikalisch-chemischen Zusammenhang als kristalline Materie oder kurz als Kristalle bezeichnet werden. Da die Erforschung kristalliner Materie in der Physik und Chemie seit langem eine wichtige Rolle spielt, wird in diesem Abschnitt ein kurzer Überblick zur wissenschaftlichen Entwicklung des Begriffs *Kristall* gegeben, bevor Motivation und Zielsetzung der Dissertation im engeren Sinn formuliert werden.

Schon lange vor ihrer physikalischen oder chemischen Interpretation waren kristallförmige Minerale, insbesondere Edelsteine, Statussymbol mächtiger Herrscher wie zum Beispiel die Edelsteinwände in der Wenzelskapelle im Prager Veitsdom eindrucksvoll belegen¹ und hatten eine medizinisch-magische Bedeutung in der Alchemie.² Der Begriff Kristall stammt vom griechischen *κρυσταλλος* ab, das Bergkristall (eine Varietät von Quarz) oder Eis bedeutet. Diese ambivalente Bedeutung verweist auf die im antiken Griechenland und im frühen Mittelalter verbreitete Ansicht, dass es sich beim zum Teil unter Tage vorgefundenen Bergkristall um eine Form von Eis handle, das durch sehr kalte Temperaturen entstanden sei und deshalb nicht mehr schmelzen könne.³ Nicolai STENONIS schilderte in seinem Buch *De solido*⁴ von 1669 die Beobachtung, dass die Oberflächen von Quarzkristallen immer im selben Winkel zueinander stehen und leitete so das *Gesetz der Winkelkonstanz* ab. In der Tat kommen die meisten Kristalle in Form einiger weniger geometrischer Körper vor, die als Kristallformen oder Kristallpolyeder bezeichnet werden und deren ebene Grenzflächen in bestimmten Winkeln angeordnet sind. Somit legte Stenonius den Grundstein für die Kristallografie. Jedoch dominierte die makroskopische, geometrische Form zunächst als das wesentliche wenn nicht sogar einzige Unterscheidungsmerkmal der Kristalle von amorpher Materie.

Im gleichen Jahrhundert als STENONIS seine Untersuchungen an Kristallen vornahm begann die Wiederentdeckung und Weiterentwicklung einer für die Naturwissenschaften bahnbrechenden Theorie.^[1] Zunächst unter dem wesentlichen Einfluss deutscher Philosophen wie Daniel SENNERT und Johannes SPERLING fand die *Korpuskulartheorie* Eingang in die zeitgenössischen akademischen Kreise. Besonders in seinem Werk *Hypomnemata physica* von 1636 lehrt SENNERT, dass die Materie aus *unteilbaren Teilchen (atoma corpuscula)* der vier Elemente und deren Mischungen bestehe. Nach seiner Ansicht existieren nur vier Elemente, die die Atome in Mischungen aufbauen, jedoch für jede Verbindung eine andere Art von Atom. Die Ursache dieser Annahme bestand in der Überzeugung, dass reine chemische Verbindungen aus nur einer Atomsorte bestehen müssen, da jede Atomsorte genau die Eigenschaften dieser Verbindung festlegt. Der Mathematiker und Naturforscher Joachim JUNGIUS, der mit seinem Gesamtwerk als ein Mitbegründer der Chemie als Wissenschaft gilt, machte in dieser Beziehung einen wichtigen Schluss. Schon 1634 vertrat er die Meinung, dass es zwar mehr Atomsorten gebe als die bloßen vier Elemente, aber nicht für jede chemische Verbindung eine gesonderte Atomsorte. Die neue Idee ist, dass unterschiedliche Atomsorten bei ihrer Verbindung einen Stoff bilden, der völlig andere, neue Eigenschaften aufweist als die sortenreinen Stoffe. JUNGIUS gehörte sowie auch Robert BOYLE⁶ zu

^[1]Die Darstellungen zu SENNERT und JUNGIUS sind im Wesentlichen der Veröff. 5 entlehnt.

einer Reihe von Naturforschern, die in jener Zeit insbesondere die Waage als Messinstrument zur Untersuchung von chemischen Prozessen einsetzten. Rund 150 Jahre später, am Anfang des neunzehnten Jahrhunderts, war die Messung von *relativen Atomgewichten* und die Ermittlung der *Gewichtsanteile* einer Atomsorte in einer chemischen Verbindung ein wichtiges Forschungsgebiet auf dem auch John DALTON intensiv tätig war.⁷ Dessen Gesetz über die *multiplen Proportionen*, aber auch die bereits bekannten Gasgesetze waren stichhaltige Indizien für eine Welt aus Atomen.

Mit der fortschreitenden Verbreitung der Atomtheorie bestanden demnach auch Kristalle als chemische Verbindungen aus Atomen. Hinzu kamen physikalische Experimente, die die Anisotropie physikalischer, messbarer Eigenschaften in Kristallen dokumentierten. Mit zunehmender experimentalwissenschaftlicher Durchdringung trat die geometrische Form des Kristalls in den Hintergrund und Franz Ernst NEUMANN äußerte schon im Jahr 1823 seine Ansicht, dass die geometrische Form nur durch das Kristallwachstum bestimmt und damit nur eine Folge der intrinsischen physikalischen Eigenschaften sei.⁸ Damit wurde erstmals der Weg für eine exakte Definition des Kristalls eröffnet, die nur durch die Kenntnis seiner mikroskopischen Natur erschlossen werden kann. In der Folgezeit bemühten sich zum Beispiel Carl Friedrich NAUMANN und Ferdinand ZIRKEL um die begriffliche Trennung von *Kristall* (im modernen Sprachgebrauch: *Einkristall*) und *kristallinem Zustand*: „[§3] Krystall ist jeder starre anorganische Körper, welcher eine wesentliche und ursprüngliche, mehr oder weniger regelmässige, polyedrische Form besitzt, die mit seinen physikalischen Eigenschaften zusammenhängt. [§5] Denjenigen physikalischen Zustand der Materie, welcher sowohl den normal ausgebildeten Krystallen, als nicht minder auch den in ihrer äusseren Formentwicklung gehemmten Individuen eigen ist, bezeichnet man als den kristallinischen.“^[2] Es entwickelte sich die Vorstellung, dass die Atome und Moleküle in Kristallen einer Fernordnung unterliegen, die mathematisch mit der Gruppentheorie und mit Symmetrioperationen beschrieben werden kann. Moritz Ludwig FRANKENHEIM⁹ (1826) und Johann F. C. HESSEL^{9,10} (1830) teilten die Kristalle anhand ihrer äußeren Morphologie in 32 Kristallklassen ein, wobei jede Kristallklasse einer Symmetriepunktgruppe entspricht. Diese Arbeiten fanden jedoch keine große Beachtung, bis im Jahr 1891 Leonhard SOHNCKE mit einem Artikel die Arbeit von HESSEL würdigte,¹¹ ganz im Gegensatz zu den Arbeiten von Auguste BRAVAIS Mitte des neunzehnten Jahrhunderts, der die Fernordnung im Kristall als translatorische Wiederholung einer einzigen Baueinheit, der *Elementarzelle*, beschrieb.¹² Er schuf das Modell des *idealen Kristalls*, der in alle drei Raumrichtungen unendlich ausgedehnt und translationssymmetrisch ist. Er konnte zeigen, dass die Translationssymmetrie die Zahl der punktsymmetrischen Operationen einschränkt und damit nur 32 Kristallklassen möglich sind. Im Zuge dieser mathematischen Beschreibung geht das markanteste Merkmal der frühen Kristallcharakterisierung verloren: die geometrische, makroskopische Form. Schließlich arbeiteten Evgraph Stepanovič FEDOROV und Arthur Moritz SCHÖNFLIES unabhängig voneinander an der Herleitung aller existierenden Raumgruppen. Sie standen dabei in wissenschaftlichem Kontakt und nach einigen gegenseitigen Korrekturvorschlägen wurden ihre vervollständigten Herleitungen der 230 Raumgruppen im Jahr 1891 separat veröffentlicht.⁹

Nach der Entdeckung der Röntgenstrahlung im Jahre 1895 durch Wilhelm Konrad RÖNTGEN¹³ arbeiteten die Wissenschaftler William H. BRAGG, William L. BRAGG und Max VON LAUE auf dem Gebiet der Röntgenbeugung. 1913 erklärten BRAGG und BRAGG die Beugungsmuster von Röntgenstrahlung an Kristallen und formulierten die sogenannte *Bragg-Gleichung*.¹⁴ Auch Max VON LAUE hat diesen Effekt mit einem zu der Bragg-Gleichung äquivalenten Ansatz erklären können.¹⁵ Mit den Röntgenbeugungsexperimenten gibt es einen direkten Hinweis auf das von BRAVAIS postulierte Bauprinzip der Kristalle und die mikroskopische, atomare Struktur der Kristalle kann analysiert werden.

^[2]Das Zitat wurde der Veröff. 8 von Schoenflies aus dem Jahre 1891 entnommen. Es entstammt dem Buch „Elemente der Mineralogie“ von Carl Friedrich Naumann, überarbeitet von Ferdinand Zirkel und erschienen im Verlag von Wilhelm Engelmann, Leipzig. Die Auflage ist unklar, jedoch behandelt die mir zugängliche 7. Auflage von 1868 den *kristallinen Zustand* noch nicht explizit. Schoenflies benennt die Quelle irreführend als „Lehrbuch der Mineralogie“. Diesen Titel trägt jedoch nur eine Veröffentlichung von Naumann im Jahre 1828.

Damit waren alle Grundlagen für eine extensive Untersuchung der Kristallstruktur geschaffen und die theoretische Physik richtete ihr Augenmerk unter anderem auf die Erforschung der Stabilität verschiedener Kristallstrukturen. Dies bedarf ganz allgemein einer Energiefunktion in Abhängigkeit von den Atompositionen und von den Parametern der Elementarzelle, wobei (meta-)stabile Strukturen die Minima der Energiefunktion darstellen. Zu Beginn wurden beispielsweise ionische Kristalle mit rein elektrostatischen Modellen untersucht.^{16–18} Die spätere Entwicklung der Quantenmechanik führte dann zu einer *ab initio*-Beschreibung der Elektronenstruktur und der Atompositionen in Molekülen und – unter Anwendung periodischer Randbedingungen – in Kristallen.

Kapitel 2.

Einführung

2.1. Motivation

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung effizienter Berechnungsmethoden für die Elektronendichte und Energie des Grundzustands molekularer und periodischer, chemischer Systeme im Rahmen der orbitalbasierten Dichtefunktionaltheorie (DFT), bekannt als Kohn-Sham-DFT.¹⁹ Hierbei steht die Vereinheitlichung und Vereinfachung der Behandlung von molekularen und periodischen Systemen bei einem hohen Maß an Recheneffizienz im Vordergrund.

Die Bestimmung der Strukturen und der Eigenschaften von chemischen Verbindungen ist eine der zentralen Aufgaben der physikalischen, analytischen und theoretischen Chemie. Von fundamentalem physikalisch-chemischen Interesse ist dabei auch, wie sich die Strukturen und die Eigenschaften von chemischen Verbindungen der gleichen Zusammensetzung unterscheiden, wenn diese Verbindungen verschiedenen periodischen Randbedingungen (drei, zwei, eine, keine periodische Raumrichtung; 3D, 2D, 1D, 0D) unterliegen. Wie unterscheiden sich Volumenkristalle (3D), dünne Filme und Einkristalloberflächen (2D), Polymere und Nanoröhren (1D) sowie Nanopartikel und kleine Moleküle (0D) bei gleicher chemischer Zusammensetzung voneinander? Dieser Fragestellung gingen unter anderem die Verfasser der Veröff. (VI) sowie die Wissenschaftler der darin zitierten Arbeiten nach. Dabei muss für den quantitativen Vergleich zwischen molekularen und *ausgedehnten* Systemen eine einheitliche Methode zur Berechnung der Systemeigenschaften verwendet werden. In der Rechenpraxis stellt die Erfüllung dieser Bedingung eine wissenschaftliche Herausforderung dar, die auf verschiedene Weise gemeistert wird.

Besonders dann, wenn eine ausschließlich lokale Veränderung der Struktur und der elektronischen Eigenschaften in einem ausgedehnten System untersucht wird, zum Beispiel ein Punktdefekt oder ein Adsorbat-Molekül auf einer Oberfläche, können Einbettungsmethoden zur theoretischen Beschreibung verwendet werden. Solche Methoden unterteilen das System in einen lokalen Bereich, der die Veränderung enthält, und eine Umgebung. In Abhängigkeit der elektronischen Eigenschaften des untersuchten Systems wird der Einfluss der Umgebung auf den lokalen Bereich mit verschiedenen Arten von Einbettung modelliert.^{20,21} Ein elektrostatisches Einbettungsschema für ionische Festkörper wurde zum Beispiel vom Verfasser mitentwickelt [Veröff. (I)]. Im lokalen Bereich können die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen durch molekulare, quantenmechanische Methoden beschrieben werden. Das hat den Vorteil, dass rechenintensive aber vorhersagekräftige *ab initio*-Methoden angewendet und ihre Ergebnisse direkt mit denen von molekularen Systemen verglichen werden können. Allerdings werden in solchen Studien Kenntnisse über die Struktur und die elektronischen Eigenschaften des ausgedehnten Systems vorausgesetzt.

Zur Berechnung der Eigenschaften von ausgedehnten, periodischen Systemen werden auf eine Elementarzelle (*unit cell*, UC) periodische Randbedingungen angewendet. Durch diese Randbedingungen treten Summen von Beiträgen, die den Einfluss aller Elementarzellen des Festkörpers auf eine Referenzzelle beschreiben, sowohl in der Energie als auch in den Bestimmungsgleichungen der Elektronendichte bzw. der Wellenfunktion der verwendeten Methode auf. Diese Gittersummen führen zu einem erheblichen Rechenaufwand bei der Verwendung von *ab initio*-Methoden. Daher können einige bewährte *ab*

initio-Methoden nur auf periodische Systeme mit sehr kleiner UC angewendet werden.^{22–26} Schon für DFT- und insbesondere für Hybrid-DFT-Methoden, die den Fock-Austausch verwenden, sind die Zellgrößen begrenzt, für die Berechnungen mit vertretbarem Aufwand durchgeführt werden können. Anwendungsbeispiele von Hybridfunktionalen unter Verwendung von verbreiteten DFT-Programmen sind in den Veröffentlichungen 27 und 28 zu finden)

Die Berechnung von Volumenkristallen wird standardmäßig unter der Verwendung von ebenen Wellen (EW) als Basisfunktionen durchgeführt. Diese Funktionen sind *per definitionem* 3D-periodisch und bieten sich daher für die Bestimmung der Energie und die Beschreibung der Elektronendichte eines 3D-Systems an. Die Qualität von EW-Basisätzen kann systematisch verbessert werden und kann formal beliebig hoch sein. Außerdem besitzen EW als Basisfunktionen eine uniforme Qualität über den gesamten Raum. Daher sind die Ergebnisse von Rechnungen mit EW frei vom Basisatz-Superpositionsfehler²⁹ (*basis set superposition error*, BSSE). Allerdings steigt deshalb die Basisatzgröße für EW nicht nur mit der Zahl der Atome, sondern auch mit den Abmessungen der UC. Darüber hinaus benötigt die Beschreibung der elektronischen Struktur in der Nähe der Atomkerne EW sehr kurzer Wellenlängen, während die zwischenatomaren Bereiche größerer Wellenlängen bedürfen. Daher wird die elektronische Struktur der chemisch meist weniger interessanten Atomrümpfe durch Pseudopotentiale beschrieben.³⁰ Dennoch bleibt die effiziente Berechnung für weniger dichte Festkörper erschwert, da ihre UC meist große Abmessungen bei kleiner Atomzahl besitzen und daher viele EW benötigt werden, um das korrekte Abklingen der Elektronendichte in den *atomlosen* Bereichen (*Vakuum*) zu beschreiben. Außerdem können dünne Filme und Oberflächen (2D) sowie Polymere und Nanoröhren (1D), die für die heterogene Katalyse bzw. die Materialwissenschaften besonders interessant sind, nur als 3D-Kristalle behandelt werden. Dafür werden für die Filme, Ketten und Röhren UC definiert, die entlang der aperiodischen Richtungen dieser Materialien ein Vakuum für die ausreichende räumliche Separation enthalten. Damit bietet der EW-Ansatz keinen Rechenvorteil für die chemisch und physikalisch interessanten, *niederdimensionalen* Materialien gegenüber den Volumenkristallen. Für die Berechnung solcher niederdimensionalen Materialien mit EW wurde bereits ein Entkopplungsschema entwickelt,³¹ wobei jedoch die Genauigkeit der Methode und nicht die Effizienz im Vordergrund steht. Durch den 3D-Ansatz können künstliche Wechselwirkungen zwischen den Filmen/Ketten auftreten oder zwischen dem Adsorbat auf einer Film-Oberfläche und einem gegenüberliegenden Film durch das Vakuum hindurch. Auch die Analyse lokaler, elektronischer Zustände ist bei der Verwendung von EW erschwert. Das wird beispielsweise in der Veröff. (IV) deutlich, wo erst die Berechnung an einem lokalen Einbettungsmodell im Anschluss an die EW-Studie ein genaues Verständnis der elektronischen Struktur und ihrer Beziehung zu den experimentellen Daten ermöglicht. Geläufige Programme, die den EW-Ansatz verwenden, sind VASP³² und CPMD.^{33,34} Das Programm CP2K^{35,36} bedient sich eines Hybrid-Ansatzes.

An Stelle der EW können lokale, atomzentrierte Basisfunktionen (*Atomorbitale*, AO) in der Berechnung ausgedehnter Systeme angewendet werden. Die Verwendung von AO erlaubt die Beschreibung von Systemen beliebiger Periodizität, d.h. 0D- bis 3D-Systeme. Die lokalen Funktionen ermöglichen die Konstruktion sogenannter Bloch-Funktionen, die mit der gegebenenfalls niederdimensionalen Periodizität des Systems übereinstimmen, und vermeiden die Verwendung von 3D-Modellen mit künstlichem Vakuum. Dies und die Tatsache, dass die Zahl der Basisfunktionen bei vergleichbarer Qualität der Elektronendichte im AO-Ansatz geringer ist als im EW-Ansatz, lassen eine hohe Recheneffizienz für AO-Rechnungen besonders für niederdimensionale Materialien möglich erscheinen. Die Anzahl der AO skaliert linear mit der Zahl der Atome und die Vakuumbereiche in weniger dichten Einkristallen bleiben AO-frei. Außerdem können im AO-Ansatz einige Standards aus molekularen Methoden einfacher auf die Methode mit periodischen Randbedingungen übertragen werden, wie zum Beispiel die explizite Behandlung aller Rumpfelektronen und die Berechnung des Fock-Austauschs,³⁷ der für die Verwendung der bewährten Hybrid-Funktionale unerlässlich ist. Ferner sind die Ein- und Zwei-Elektronen-Integrale

von verschiedensten Operatoren im AO-Ansatz analytisch lösbar, wenn Gauss-artige Funktionen (*gaussian type functions*, GTF) als AO eingesetzt werden.³⁸ Damit können sowohl die nötigen Integrale im *self-consistent field*-Verfahren (SCF-Verfahren) der Hartree-Fock- und der Kohn-Sham-Methode als auch die Erwartungswerte elektrischer und magnetischer Eigenschaften schnell berechnet werden.

Mit der Verwendung des AO-Ansatzes wird jedoch auch der für molekulare Rechnungen charakteristische BSSE in die periodische Beschreibung eingeführt. Wenn von dessen *counterpoise*-Korrektur^{39,40} abgesehen wird, dann müssen AO-Basissätze ausreichend hoher Qualität verwendet werden. Diese sollten für periodische Systeme optimiert sein, weil sie sonst zu linearen Abhängigkeiten zwischen den Bloch-Funktionen führen können und Probleme in der SCF-Prozedur bereiten. Nach dem Wissen des Verfassers gibt es bislang keine Arbeiten zur systematischen Verbesserung von AO-Basissätzen in Festkörpern. Eine weitere Schwierigkeit besteht in der effizienten Berechnung des Coulomb-Terms. Das liegt an den *weitreichenden* Coulomb-Kräften, die die Einbeziehung aller Coulomb-Wechselwirkungen zwischen dem makroskopisch großen Kristall und der Referenz-Elementarzelle (*Referenzzelle*) in den Gittersummen erfordern.

Im Wesentlichen gibt es drei Arten von AO: die bereits erwähnten GTF, die Slater-Funktionen (*Slater type functions*, STF) und die numerischen AO (*numerical AO*, NAO). Es existieren bereits Programme, die AO-Basissätze zusammen mit periodischen Randbedingungen verwenden. Das sind unter anderem GTF-Programme (GAUSSIAN,⁴¹ CRYSTAL,⁴² MondoSCF⁴³), ein STF-Programm (BAND(ADF)^{44,45}) und NAO-Programme (DMOL³,^{46,47} FHI-aims⁴⁸).

Das TURBOMOLE-Programmpaket^{49,50} ist mit seinen DFT/GTF-Methoden bislang nur für die Berechnung von Molekülen einsetzbar, enthält jedoch bereits wichtige technische Voraussetzungen zur Erweiterung auf ein Festkörper-Programm. Dabei handelt es sich um die Multipolmethoden für GTF⁵¹ und periodische Punktladungsgitter [Veröff. (I)]. Das TURBOMOLE-Programmpaket dient im Rahmen dieser Arbeit als Ausgangspunkt für die Entwicklung eines modernen, leistungsfähigen DFT-Programms für periodische Systeme, das numerische Genauigkeit und Recheneffizienz vereint. Dafür werden in dieser Arbeit neue Methoden entwickelt, die einen wesentlichen Fortschritt für die Anwendung der DFT auf periodische Systeme darstellen. Diese Methoden werden im Zusammenhang mit dem Stand der Forschung im Folgenden vorgestellt.

2.2. Gittersummen im Coulomb-Term

Die Verwendung von lokalen Basisfunktionen in ausgedehnten Systemen erschwert die Berechnung der Gittersummen von weitreichenden Coulomb-Wechselwirkungen zwischen einer Referenzzelle und dem Kristall in zweierlei Hinsicht: Zum einen ist die absolute Konvergenz unendlicher Reihen aus Coulomb-Termen nicht für beliebige UC garantiert,^{18,52–56} zum anderen muss diese Reihe nach sichergestellter Konvergenz effizient berechnet werden.^{17,57–63} Verbreitete Methoden, die eine absolute Konvergenz erreichen, sind die Ewald-Summation^{17,64–67} und die periodische, kontinuierliche, beschleunigte Multipolmethode^{60–63} (*periodic continuous fast multipole method*, PCFMM^[1]). Neuere Anwendungen^{63,70} der PCFMM in Dichtefunktionalmethoden mit GTF zeigen vielversprechende Genauigkeit und Effizienz. Hierbei werden die Terme in den Coulomb-Gittersummen bezüglich der Referenzzelle in *Nahfeld*- (NF) und *Fernfeld*-Beiträge (FF) eingeteilt. Der FF-Beitrag beinhaltet den Großteil aller Coulomb-Wechselwirkungen einschließlich des weitreichenden Kristallbeitrags und wird mit Hilfe der PCFMM berechnet. Der NF-Beitrag besteht aus den Coulomb-Wechselwirkungen, die nicht mit Multipolentwicklungen berechenbar sind und daher mit direkter Integration der Vierzentren-Elektronenabstoßungs-

^[1]Die PCFMM wurde zunächst als molekulare Methode (*continuous fast multipole method*, CFMM) entwickelt⁶⁸ und ist als Verallgemeinerung aus der beschleunigten Multipolmethode (FMM) für Punktladungen hervorgegangen.⁶⁹

integrale³⁸ (*electron repulsion integrals*, ERI),

$$\iint \frac{\xi_\mu(\mathbf{r})\xi_\nu(\mathbf{r})\xi_\kappa(\mathbf{r}')\xi_\lambda(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' = (\xi_\mu\xi_\nu|\xi_\kappa\xi_\lambda) \quad (2.1)$$

berechnet werden müssen, wobei ξ_μ , ξ_ν , ξ_κ und ξ_λ lokale Basisfunktionen und ihre Indizes μ , ν , κ und λ verschiedene Atompositionen (*Zentren*) darstellen. Die Zahl der Vierzentren-ERI steigt formal mit der vierten Potenz der Systemgröße. Jedoch sind viele dieser Integrale vernachlässigbar und können durch eine Rasterung aus der Berechnung entfernt werden. Nach dieser Rasterung steigt die Zahl beitragender Vierzentren-ERI im NF-Teil exakt linear mit der Systemgröße für Volumenkristalle bzw. strebt gegen einen linearen Zusammenhang mit steigender Größe für niederdimensionale Systeme. Auch unter Anwendung der Rasterung dominiert der NF-Teil den Rechenaufwand aufgrund der großen Anzahl der ERI.⁷¹

Eine Methode mit dem Namen *Zerlegung der Einheit*^{72–74} (*resolution of identity*, RI) wird zur näherungsweisen Beschreibung des Coulomb-Terms verwendet und reduziert den Zeitaufwand für den NF-Beitrag. Dabei wird die Elektronendichte ρ durch eine Linearkombination von lokalen, atomzentrierten Hilfsfunktionen χ_α einer aus praktischen Gründen unvollständigen Hilfsbasis näherungsweise beschrieben,

$$\rho(\mathbf{r}) \approx \tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \chi_{\alpha}(\mathbf{r}) \quad , \quad (2.2)$$

wobei die Linearkombination die *Ersatzdichte* $\tilde{\rho}$ darstellt. Die Koeffizienten c_{α} werden durch eine Minimierung des Integrals

$$\iint [\rho(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}(\mathbf{r})] g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') [\rho(\mathbf{r}') - \tilde{\rho}(\mathbf{r}')] d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.3)$$

bestimmt, das die Wechselwirkung einer Differenzdichte aus ρ und $\tilde{\rho}$ bezüglich des Zwei-Elektronenoperators g darstellt. Als Form für die sogenannte *Anpassungsmetrik* g (*fitting metric*) eignet sich der Coulomb-Operator $1/|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|$ wegen der zügigen Konvergenz seiner RI-Näherung gegen den exakten Wert des Coulomb-Terms mit zunehmender Vollständigkeit der Hilfsbasis.⁷⁴ Eine vollständige Hilfsbasis ergibt den Minimalwert Null für das Normierungsintegral in Gl. (2.3) unabhängig von der Wahl des Operators g und erzeugt eine Ersatzdichte $\tilde{\rho}$, die identisch zur Elektronendichte ρ ist. Die Minimierung des Normierungsintegrals in Gl. (2.3) kann durch Einsetzen der Gl. (2.2) als lineares Gleichungssystem, den sogenannten RI-Gleichungen, formuliert werden, dessen Matrix als *Coulomb-Metrik-Matrix* \mathbf{V} bezeichnet wird, wenn für g der Coulomb-Operator eingesetzt wird, und folgende Form für ein Molekül annimmt:

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} (\chi_1|\chi_1) & \cdots & (\chi_1|\chi_K) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ (\chi_K|\chi_1) & \cdots & (\chi_K|\chi_K) \end{pmatrix} \quad , \quad (2.4)$$

mit der Anzahl K aller Hilfsfunktionen χ_{α} und den Zweizentren-ERI

$$(\chi_{\alpha}|\chi_{\beta}) = \iint \frac{\chi_{\alpha}(\mathbf{r})\chi_{\beta}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad . \quad (2.5)$$

Mit Hilfe der Ersatzdichte $\tilde{\rho}$ aus Gl. (2.2) wird die Berechnung der Vierzentren-ERI durch eine mit maximal drei Zentren pro Integral ersetzt. Während die RI in molekularen Methoden allgemein^{75–81} und in Kombination mit der CFMM^{51,82} breite Anwendung findet, ist die Zahl robuster und effizienter RI-Methoden unter Anwendung periodischer Randbedingungen überschaubar, besonders dann, wenn die zu ersetzende Ladungsdichtefunktion (in dieser Arbeit immer die Elektronendichte ρ) eine Nettoladung trägt. Für eine ausreichende Beschreibung der Elektronendichte werden geladene Hilfsfunktionen benö-

tigt, die unter Verwendung der Coulomb-Metrik $g = 1/|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$ mit ihrer weitreichenden Wechselwirkung zu divergierenden Gittersummen führen, wenn die RI-Gleichungen für den periodischen Fall aus den konventionellen molekularen Gleichungen mit \mathbf{V} aus Gl. (2.4) abgeleitet werden.^{83,84}

Deshalb wird in frühen Anwendungen der RI auf periodische Systeme die Überlappmetrik $g = 1$ genutzt,⁸⁵ die allerdings größere Hilfsbasen für eine ausreichende Genauigkeit benötigt. Mit der Coulomb-Metrik angepasste Ersatzdichten zur Berechnung des elektrostatischen Potentials von 2D-periodischen Monolagen des Wasserstoffs und des Berylliums werden schon 1980 von MINTMIRE, SABIN und TRICKEY eingeführt.^{86,87} Dabei werden zur Berechnung des elektrostatischen Kristallpotentials die ladungstragenden Hilfsfunktionen mit den entgegengesetzten Kernladungen neutralisiert. BIRKENHEUER, BOETTGER und RÖSCH verallgemeinern diese Methode auf beliebige 2D- und dann 3D-periodische Systeme mit der Ewald-Summation.^{64,88} Diese und verwandte Arbeiten werden in einem Übersichtsartikel zusammengetragen.⁶⁵ JAFFE und HESS wenden die gleiche Technik zur Berechnung der ERI von Gauss-Basisfunktionen im Coulomb-Term von Dichtefunktionalmethoden an.⁶⁶ Bei diesen RI-Methoden führt jedoch der notwendige Ausschluss der unbestimmbaren Selbstwechselwirkung der Kernladungen zum Verlust der positiv-definiten Eigenschaft des RI-Gleichungssystems, welche für die Anwendung effizienter Lösungsalgorithmen wie der Cholesky-Zerlegung⁸⁹ essentiell ist. VARGA beweist, dass trotz der divergierenden Gittersummen von geladenen Hilfsfunktionen in der Coulomb-Metrik-Matrix für ihre Inverse ein analytischer Ausdruck existiert, und nutzt die Inverse zur direkten Bestimmung der Ersatzdichte.^{84,90} Die Anwendung dieser Technik erscheint jedoch kompliziert und bislang wurden nur Berechnungen an 1D-periodischen Systemen veröffentlicht.⁹¹

Ein weiteres Problem von RI-Methoden allgemein stellt die dichte Besetzung der Coulomb-Metrik-Matrix dar, die sowohl eine noch effizientere Lösung der RI-Gleichungen als auch eine sparsame, komprimierte Speicherung der Matrix verhindert. Diese Schwierigkeit macht sich gerade bei sehr großen Hilfsbasen bemerkbar wie sie beispielsweise in RI-MP2-Methoden (Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung) benötigt werden. Daher entwickelten MANBY *et al.* eine RI-Methode,^{92,93} die eine Ersatzdichte $\tilde{\rho}$ aus zwei verschiedenen Hilfsbasen erzeugt. Den größten Teil der Hilfsbasis stellen sogenannte lokale Poisson-Funktionen, die keine Multipolmomente aufweisen, insbesondere keine Ladungs- und Dipolmomente, und die ERI in \mathbf{V} [Gl. (2.4)] durch Überlappingsintegrale ersetzen. Die Überlappingsintegrale sind einerseits weniger rechenintensiv, andererseits führen sie zu einer dünn besetzten Coulomb-Metrik-Matrix. Der Grund für diese dünne Besetzung, die weitreichende Wechselwirkungen ausschließt, liegt an den multipollosen Poisson-Funktionen, die für die Elektronendichte eine schlechte Hilfsbasis darstellen. Daher werden zusätzlich Gauss-Hilfsfunktionen eingeführt, die die Multipolmomente der Elektronendichte korrekt wiedergeben. Der zu den Gauss-Hilfsfunktionen gehörende Teil der Coulomb-Metrik-Matrix ist weiterhin dicht besetzt und enthält die weitreichenden Coulomb-Wechselwirkungen. Der Einsatz dieser *dualen* Hilfsbasis zeigt, dass die Zahl von Gauss-Funktionen stark verringert werden kann und damit auch die Zahl der zu berechnenden ERI. Außerdem bleibt der größte Teil der Coulomb-Metrik-Matrix dünn besetzt. Diese Vorgehensweise wurde von MASCHIO, USVYAT *et al.* auf periodisches lokales RI-MP2 übertragen.^{23,94–96} An dieser Stelle muss betont werden, dass die Methode der dualen Poisson-Gauss-Hilfsbasis das oben genannte Konvergenzproblem der Gittersummen *nicht* behebt. Vielmehr haben MASCHIO, USVYAT *et al.* die ladungsbehafteten Gauss-Hilfsfunktionen aus ihrer Hilfsbasis ersatzlos entfernt, weil im RI-MP2-Verfahren die zu ersetzende Ladungsdichte ein ladungsneutrales Molekülorbital ist. Der *Poisson-Trick* wurde vor kurzem auch für periodisches RI-MP2 implementiert.⁹⁷

In dieser Dissertation wird eine neue Formulierung der RI-Näherung vorgestellt, die lokale Basis- und Hilfsfunktionen verwendet sowie Moleküle und Systeme mit jeder Art von Periodizität auf gleiche Weise behandelt [Veröff. (II)]. Die Konvergenz der Coulomb-Gittersummen wird durch ladungsneutrale Linearkombinationen der Hilfsfunktionen erreicht. Zur Berechnung werden die Gittersummen in NF- und FF-Anteile unterteilt und durch analytische Zwei- und Dreizentren-ERI⁹⁸ bzw. durch Anwen-

derung der PCFMM ermittelt. Dabei wird in allen Schritten der Berechnung von Coulomb-Energie und Coulomb-Teil der Kohn-Sham-Matrix ausschließlich im direkten Raum gearbeitet. Der Prototyp dieser RI-Methode ist in der Entwicklerversion des Programmpakets TURBOMOLE^{49,50} enthalten. Dessen Anwendung auf niederdimensionale Strukturen und Volumenkristalle demonstriert, dass die vorgestellte RI-Methode unabhängig von der Zahl der periodischer Raumrichtungen beständig genau ist.

2.3. Numerische Integration des Austausch-Korrelationsterms

Über den Coulomb-Term hinaus beschäftigt sich diese Arbeit mit dem *Austausch-Korrelationsterm* unter periodischen Randbedingungen im Rahmen von Dichtefunktionalmethoden. Die DFT unterscheidet sich von konventionellen *ab initio*-Methoden durch ihre Behandlung des Austausch-Korrelationsbeitrags mit Ein-Elektronenintegralen, obwohl diese Beiträge von Viel-Elektronenwechselwirkungen herrühren. Diese Ein-Elektronenintegrale enthalten die Austausch-Korrelationsfunktion^{99–107} $f(\rho, |\nabla\rho|^2)$ mit der Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ als Funktion des Raums \mathbf{r} und sind einer Berechnung in analytischer Form schwer zugänglich. Deshalb wird die Funktion $f(\mathbf{r})$ auf einer endlichen Menge von Raumpunkten \mathbf{r}_m numerisch integriert gemäß

$$\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_m w_m \cdot f(\mathbf{r}_m) \quad (2.6)$$

mit den *Gewichten* w_m , die von der räumlichen Verteilung der Punkte \mathbf{r}_m abhängig sind. Die Punktmenge und die enthaltenen Punkte \mathbf{r}_m werden als *Integrationsnetz* bzw. *Netzpunkte* bezeichnet.

Die starke Variation der Elektronendichte in engen Raumbereichen (besonders in der Nähe von Atomkernen) stellt hohe Ansprüche an die Integrationsschemata, um numerische Genauigkeit bei geringer Anzahl von Netzpunkten zu erreichen. Für DFT-Methoden, die auf dem EW-Ansatz beruhen, sind vor allem Integrationsnetze mit einer äquidistanten, an den kartesischen Koordinatenachsen ausgerichteten Anordnung der Netzpunkte (*kartesische Netze*) in Gebrauch, da diese eine schnelle Fourier-Transformation erheblich vereinfachen. Aufgrund der starken Variation von $f(\mathbf{r})$ mit \mathbf{r} benötigen diese Netze zum Erreichen einer hohen Genauigkeit spezielle Modifikationen, zum Beispiel die Verwendung von gekrümmten Koordinaten.^{108,109} Für die DFT-Methoden, die lokale Basisfunktionen verwenden, existieren zwei Ansätze, um die Integrationsnetze an die stark variierende Funktion $f(\mathbf{r})$ in den verschiedenen Raumbereichen mehratomiger Systeme anzupassen. Dabei handelt es sich um hierarchische, kartesische Netze¹¹⁰ und *Vielzentren-Netze* (*multicenter grids*). Die Vielzentren-Netze mehratomiger Systeme sind aus atomzentrierten Netzen zusammengesetzt und sind unter periodischen Randbedingungen auf die Atome in der Referenzzelle beschränkt. Die Netzpunkte jedes atomzentrierten Netzes können beispielsweise in Lebedev-Schalen^{111–113} verschiedener Radien^{114–118} angeordnet werden.

Um die Gewichte w_m in Gl. (2.6) für Vielzentren-Netze zu berechnen, wurden verschiedene Schemata entwickelt.^{85,119–121} Einige Schemata basieren auf dem Gebrauch von *kontinuierlichen Aufteilungsfunktionen*^{122–126} (*continuous partition functions*), die zum Beispiel mit Hilfe atomarer Elektronendichten^{123,124} oder geometrischer Kriterien^{122,125} aufgestellt werden. Jedes Gewicht w_m eines Netzpunkts \mathbf{r}_m , der zum Atom i einer mehratomigen Struktur gehört, wird aus der Renormierung des atomaren Gewichts w_m^{at} mit der Aufteilungsfunktion $P_i(\mathbf{r})$ erhalten,

$$w_m = P_i(\mathbf{r}_m) \cdot w_m^{\text{at}} \quad (2.7)$$

Die atomaren Gewichte w_m^{at} , d.h. die Gewichte der Netzpunkte in den atomzentrierten Integrationsnetzen der isolierten Atome, werden durch radiale und sphärische Quadratureschemata bestimmt.^{113–118}

Neben diesen Schemata zur Bestimmung von optimierten Integrationsnetzen und Gewichten beinhal-

ten verfügbare Algorithmen^[2] für die numerische Integration des Austausch-Korrelationsterms weitere Techniken zur Steigerung der Effizienz. Beispielsweise werden die Werte von Basisfunktionen, die zu räumlich benachbarten Netzknoten gehören, in *Stapel* (*batches*) zusammengefasst.^{117,128,130–133} Die Daten in jedem Stapel werden unter der Ausnutzung von hardware-optimierten Unterprogrammen für lineare Algebra, die zum Beispiel aus der BLAS-Bibliothek^{134,135} stammen, simultan verarbeitet, um die Elektronendichte und die Beiträge zum Austausch-Korrelationsterm schnell zu berechnen. Die optimale Stapelgröße für eine lokale Basisfunktion hängt von ihrer räumlichen Ausdehnung ab, d.h. auf wie vielen Netzknoten sie nichtverschwindende Beiträge besitzt. In der Arbeit von STRATMANN *et al.*¹²⁵ wird untersucht, wie der Rechenaufwand durch eine unterschiedliche Wahl der den Stapeln zugeordneten Raumbereiche minimiert werden kann. Außerdem wurde in der Literatur über die Ausnutzung von Stapelhierarchien berichtet.^{110,136}

In dieser Arbeit wird für den AO-Ansatz ein leistungsfähiges Schema zur numerischen Integration des Austausch-Korrelationsterms entwickelt, das Moleküle und ausgedehnte Systeme gleich behandelt [Veröff. (V)]. Die Netzknoten und die dazugehörigen Werte der Basisfunktionen werden mit Hilfe einer räumlichen Hierarchie, dem Oktandenbaum, in Stapeln gruppiert. Dabei werden im Unterschied zur Veröff. 136 verschiedene Stapelgrößen im gleichen Raumsegment verwendet, damit für jede lokale Basisfunktion die optimale Stapelgröße abhängig von ihrer räumlichen Ausdehnung gewählt werden kann. Dieser hierarchische Ansatz funktioniert nicht nur für kartesische Netze, wie die Methode in Veröff. 110, sondern auch für beliebige Integrationsnetze. Das macht diesen Ansatz für ein breites Spektrum von quantenchemischen Programmen zugänglich. Die neue Methode ist in der Entwicklerversion des Programmpakets TURBOMOLE^{49,50} implementiert. Die Anwendung auf verschiedene chemische Strukturen belegt das lineare Skalierungsverhalten der Methode mit steigender Systemgröße.

2.4. Dünn besetzte Matrizes

Die Verwendung von Basisfunktionen für die Integrodifferentialgleichungen der Kohn-Sham-DFT liefert grundsätzlich eine *Matrixdarstellung* dieser Gleichungen. Die Zahl der Elemente in der zugehörigen Matrix, die *Kohn-Sham-Matrix* (für deren Definition siehe Abschnitt 3.2), skaliert für Moleküle formal quadratisch mit steigender Zahl von Basisfunktionen (steigender Systemgröße) und kann daher sehr groß werden. Unter Verwendung lokaler Basisfunktionen (AO-Ansatz) ist die Zahl der Matrixelemente für periodische Systeme formal unendlich groß. Das Gleiche gilt für die *Dichtematrix*, die der Matrixdarstellung der Elektronendichte in den Basisfunktionen entspricht. Im AO-Ansatz kann der lokale Charakter der Basisfunktionen ausgenutzt werden, um ein Abschneidekriterium zu formulieren, mit dem viele Elemente der Kohn-Sham-Matrix auf Null gesetzt werden. Die resultierende Matrix heißt *dünn besetzt*. Aufgrund der dünnen Matrixbesetzung müssen nicht alle Matrixelemente gespeichert und bei der Berechnung berücksichtigt werden. Das reduziert den Speicherbedarf und die Rechenzeit, besonders für die Berechnung von Systemen unter periodischen Randbedingungen. Allerdings kann nur dann Speicher eingespart werden, wenn die Nullelemente der Matrizes nicht gespeichert werden, d.h. wenn die Matrizes komprimiert werden. Das gezielte und schnelle Wiederauffinden von Informationen aus den komprimierten Matrizes gelingt daher nur durch den Einsatz dafür entwickelter Algorithmen.

Eine DFT-Methode, die die dünne Besetzung von Matrizes für die Berechnung von Molekülen ausnutzt, wird zum Beispiel in der Veröff. 137 beschrieben. Da dem Verfasser der vorliegenden Arbeit keine Veröffentlichung bekannt ist, die die Ausnutzung der dünnen Matrixbesetzung im DFT-Kontext unter periodischen Randbedingungen beschreibt, wurde vom Verfasser eine solche Methode entwickelt, die

^[2]Erwähnt seien an dieser Stelle einige Programmpakete, die numerische Integrationsverfahren anwenden, und die zugehörigen Dokumentationen: DMOL,¹²⁴ TURBOMOLE,¹¹⁷ GAUSSIAN,¹²⁵ CRYSTAL,¹²⁷ ADF,¹²⁸ MONDOSCF,¹¹⁰ Q-CHEM,¹²⁹ ORCA¹³⁰ und FHI-aims⁴⁸

in Teilen dem YALE *sparse matrix package*¹³⁸ ähnelt. Bei der Anwendung dieser Methode skaliert der Speicherbedarf der Kohn-Sham- und der Dichtematrix linear mit der Systemgröße, wobei die Zugriffszeit auf einzelne Elemente dieser Matrizes von der Systemgröße unabhängig ist. Damit wird gezeigt, dass eine effiziente Ausnutzung der dünn besetzten Matrizes auch für periodische Systeme realisierbar ist.

2.5. Skalierungsverhalten

In dieser Arbeit ist die Effizienz hinsichtlich der benötigten Rechenzeit und des Speicherbedarfs ein wichtiges Merkmal der entwickelten Methoden. Dies wird im Wesentlichen durch das Skalierungsverhalten charakterisiert, das im Zusammenhang mit der Bewertung von Methodeneffizienz immer untersucht wird, auch in dieser Arbeit. Das Skalierungsverhalten beschreibt den Zusammenhang zwischen Rechenzeit bzw. Speicherbedarf y und Systemgröße N_{sys} gemäß

$$y = C \cdot N_{\text{sys}}^{\alpha} \quad (2.8)$$

C heißt Vorfaktor und α wird als Skalierbarkeit bezeichnet. Es wird von einer $O(N_{\text{sys}}^{\alpha})$ -Skalierung gesprochen. Im Speziellen skaliert (steigt) y linear bzw. quadratisch mit (zunehmendem) N_{sys} , wenn $\alpha = 1$ bzw. 2 . α entspricht dem Anstieg der Geraden

$$\log y = C + \alpha \cdot \log N_{\text{sys}} \quad (2.9)$$

in einem N_{sys} - y -Diagramm mit logarithmischen Skalen für N_{sys} und y (*doppelt logarithmische Darstellung*). Daher kann für eine Reihe von Datenpunkten (N_{sys}, y) die Skalierbarkeit durch lineare Regression ermittelt werden. Alle Skalierbarkeiten in der Arbeit werden auf diese Weise bestimmt.

Moderne DFT-Methoden erreichen bereits eine lineare Skalierung und ermöglichen so die Anwendung auf sehr große Moleküle und UC. Dennoch kann die Anwendbarkeit der DFT auf noch größere Systeme entscheidend vorangetrieben werden, indem der Vorfaktor in neuen Methoden reduziert wird.

Kapitel 3.

Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie

In diesem Kapitel werden wichtige Definitionen und Beziehungen aus der Kohn-Sham-DFT unter Verwendung lokaler Basisfunktionen zusammengefasst. Diese Grundlagen sind den einschlägigen Lehrbüchern entlehnt.^{30,37,139,140}

3.1. Elektronendichte

In der DFT wird die Gesamtenergie eines Systems als Funktional der Elektronendichte formuliert und durch Variation der Elektronendichte minimiert. Die Energie und die Elektronendichte am Minimum gehören zum Grundzustand des Systems. In der DFT-Variante von KOHN und SHAM¹⁹ wird die Elektronendichte eines Mehrelektronensystems mit Hilfe von Ein-Elektronenzuständen, d.h. den Orbitalen, konstruiert. Der Ausdruck der Elektronendichte ρ nimmt für diesen Fall unter periodischen Randbedingungen die Form

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \cdot \frac{V_{UC}}{8\pi^3} \cdot \sum_l^{\text{occ.}} \int_{\text{FBZ}}^{\varepsilon_l^{\mathbf{k}} < \varepsilon_F} |\psi_l^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{k} \quad (3.1)$$

an, wobei der Bandindex l über alle besetzten (occ.) elektronischen Bänder läuft und die Orbitale $\psi_l^{\mathbf{k}}$ über alle Wellenvektoren \mathbf{k} in der *ersten Brillouin-Zone* (*first Brillouin zone*, FBZ) mit Orbitalenergien $\varepsilon_l^{\mathbf{k}}$ unterhalb der *Fermi-Energie* ε_F integriert werden. Die Normierungskonstante enthält das Volumen V_{UC} der UC im direkten Raum (vgl. Anhang B, Gl. (B.11)). Die Gl. (3.1) gilt nur für Elektronenkonfigurationen mit abgeschlossenen Schalen, die in der gesamten Arbeit zur Vereinfachung der Ausdrücke herangezogen werden.^[1] Für den molekularen Fall ergibt sich

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \cdot \sum_l^{\text{occ.}} |\psi_l(\mathbf{r})|^2 \quad (3.2)$$

Die Orbitale $\psi_l^{\mathbf{k}}$ können durch Linearkombinationen von Bloch-Funktionen $\phi_\mu^{\mathbf{k}}$ dargestellt werden,

$$\psi_l^{\mathbf{k}} = \sum_\mu c_{\mu l}^{\mathbf{k}} \phi_\mu^{\mathbf{k}} \quad (3.3)$$

wobei für Moleküle $\psi_l = \psi_l^0$ angesetzt wird. Die Bloch-Funktionen^[2] $\phi_\mu^{\mathbf{k}}$ sind Linearkombinationen aus lokalen Basisfunktionen $\xi_\mu^{\mathbf{L}}$,

$$\phi_\mu^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{L}} e^{i\mathbf{k}^T \mathbf{L}} \xi_\mu^{\mathbf{L}} \quad (3.4)$$

^[1] Alle vorgestellten Methoden sind auf den *unrestricted*-Determinantenansatz⁹⁹ für offene Schalen erweiterbar.

^[2] Für periodische Systeme erfüllen die Funktionen $\phi_\mu^{\mathbf{k}}$ und $\psi_l^{\mathbf{k}}$ gleichermaßen das *Bloch-Theorem*, z.B. $\phi_\mu^{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{L}) = e^{i\mathbf{k}^T \mathbf{L}} \phi_\mu^{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, wobei \mathbf{L} ein Gittervektor des Bravais-Gitters im direkten Raum ist.

mit der imaginären Einheit i . Die lokalen Funktionen $\xi_{\mu}^{\mathbf{L}}$ sind auf die Atompositionen $\mathbf{R}_{\mu} + \mathbf{L}$ zentriert, worin \mathbf{L} einen Gittervektor des Bravais-Gitters im direkten Raum darstellt und \mathbf{R}_{μ} eine Atomposition in der Referenzzelle. In der vorliegenden Arbeit werden für die lokalen Basisfunktionen $\xi_{\mu}^{\mathbf{L}}$ Linearkombinationen

$$\xi_{\mu}^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) = \sum_{\kappa=1}^{n_{\mu}} d_{\mu\kappa} \phi_{\mu\kappa}^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) \quad (3.5)$$

aus *kartesischen GTF* (*cartesian GTF*, CGTF) $\phi_{\mu\kappa}^{\mathbf{L}}$ verwendet,¹⁴¹

$$\begin{aligned} \phi_{\mu\kappa}^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) &= (x - R_{\mu x} - L_x)^{\ell_{\mu x}} (y - R_{\mu y} - L_y)^{\ell_{\mu y}} (z - R_{\mu z} - L_z)^{\ell_{\mu z}} \\ &\times \exp(-\zeta_{\mu\kappa} |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{L}|^2) \quad , \end{aligned} \quad (3.6)$$

mit den kartesischen Komponenten x, y, z von \mathbf{r} . Der reelle Exponent $\zeta_{\mu\kappa}$ und die ganzzahligen Exponenten $\ell_{\mu x}, \ell_{\mu y}, \ell_{\mu z}$ charakterisieren den Radial- bzw. den Winkelteil der Funktionen $\phi_{\mu\kappa}^{\mathbf{L}}$. Die $\phi_{\mu\kappa}^{\mathbf{L}}$ werden in diesem Zusammenhang als *primitive* und die $\xi_{\mu}^{\mathbf{L}}$ als *kontrahierte Basisfunktionen* bezeichnet. Darüber hinaus wird die Menge der kontrahierten Basisfunktionen am gleichen Zentrum $\mathbf{R}_a + \mathbf{L}$ mit gleichem $\ell = \ell_{\mu x} + \ell_{\mu y} + \ell_{\mu z}$ und den gleichen $\zeta_{\mu\kappa}$ als *Schale aL* bezeichnet.

Durch Einsetzen des Orbitalausdrucks (3.3) in Gl. (3.1) und anschließendes Einsetzen der Definition der Bloch-Funktionen aus Gl. (3.4) wird die Elektronendichte ρ in *Zelldichten* $\rho^{\mathbf{L}}$ zerlegt,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{L}} \rho^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad \rho^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{L}'} D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} \xi_{\mu}^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) \xi_{\nu}^{\mathbf{L}+\mathbf{L}'}(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

mit den *Dichtematrixelementen* $D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$, die definiert sind als

$$D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} = \frac{V_{\text{UC}}}{4\pi^3} \sum_{\mathbf{l}}^{\text{occ.}} \int_{\text{FBZ}}^{\epsilon_{\mathbf{l}}^{\mathbf{k}} < \epsilon_F} c_{\mu\mathbf{l}}^{\mathbf{k}*} c_{\nu\mathbf{l}}^{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}^T \mathbf{L}'} d\mathbf{k} \quad , \quad (3.8)$$

wobei der Asterisk komplexe Konjugation kennzeichnet. Es gilt die Symmetriebeziehung

$$D_{\nu\mu}^{\mathbf{L}'} = D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} \quad . \quad (3.9)$$

Die Dichtematrix \mathbf{D} ist die Darstellung der Elektronendichte ρ in der Basis lokaler Funktionen ξ . Für Moleküle gelten die Gln. (3.4) bis (3.9) mit der Einschränkung, dass die Summationen über die Gittervektoren \mathbf{L} und \mathbf{L}' sowie die Integration über die \mathbf{k} -Punkte entfallen, da nur die Terme mit $\mathbf{L} = \mathbf{L}' = \mathbf{k} = \mathbf{0}$ verbleiben.

In dieser Arbeit werden aus Gründen der Übersichtlichkeit die Orbitale in kartesischen Basisfunktionen entwickelt. Daher werden in diesem und den nachfolgenden Kapiteln die Elemente der Kohn-Sham-Matrix in der Basis der kartesischen Funktionen definiert und berechnet. Im Unterschied dazu werden im DFT-Programm, das im Zuge dieser Arbeit implementiert und für die Berechnungen eingesetzt wurde, die Orbitale in *real solid harmonics*¹⁴¹ entwickelt, weil dadurch die lineare Abhängigkeit der Basisfunktionen voneinander reduziert wird. In diesem Programm wird die Kohn-Sham-Matrix entsprechend in der Basis der *real solid harmonics* benötigt. Dafür werden die Matrixelemente zunächst effizient in der Basis der kartesischen Funktionen berechnet und anschließend wird die gesamte Matrix in die Basis der *real solid harmonics* transformiert. Damit kommen genau die gleichen Methoden und Algorithmen zur Anwendung, die in dieser Arbeit für die Berechnung der Kohn-Sham-Matrix in kartesischen Basisfunktionen vorgestellt werden.

3.2. Kohn-Sham-Gleichungen

Veränderungen der Orbitalkoeffizienten $c_{\mu l}^{\mathbf{k}}$ in der Dichtematrix aus Gl. (3.8) variieren die Elektronendichte ρ . Gesucht ist diejenige Dichtematrix, die die minimale Gesamtenergie $E[\rho]$ des Systems ergibt, d.h. das System im Grundzustand beschreibt. Durch die Variation $\delta E/\delta \rho = 0$ werden die Kohn-Sham-Gleichungen erhalten,

$$\mathbf{F}^{\mathbf{k}} \mathbf{C}^{\mathbf{k}} = \mathbf{S}^{\mathbf{k}} \mathbf{C}^{\mathbf{k}} \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{k}}, \quad (3.10)$$

mit denen die Orbitalkoeffizienten $c_{\mu l}^{\mathbf{k}}$ des Grundzustands bestimmt sind. Die Koeffizienten eines \mathbf{k} -Punkts sind als Matrizes $\mathbf{C}^{\mathbf{k}}$ zusammengefasst. Gl. (3.10) gilt ebenfalls für Moleküle, wobei nur $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ behandelt wird. Neben der Diagonalmatrix $\boldsymbol{\varepsilon}^{\mathbf{k}}$ der *Orbitalenergien* $\varepsilon_l^{\mathbf{k}}$ enthält Gl. (3.10) die *Kohn-Sham-Matrix* $\mathbf{F}^{\mathbf{k}}$ und die *Überlappungsmatrix* $\mathbf{S}^{\mathbf{k}}$, deren Elemente definiert sind als

$$F_{\mu\nu}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{L}'} e^{i\mathbf{k}^T \mathbf{L}'} F_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} \quad \text{mit} \quad F_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} = \int \xi_{\mu}^{\mathbf{0}}(\mathbf{r})(\hat{t} + \hat{j})[\xi_{\nu}^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r})] + \hat{v}_{\text{XC}}[\xi_{\mu}^{\mathbf{0}}(\mathbf{r})\xi_{\nu}^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.11)$$

$$S_{\mu\nu}^{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{L}'} e^{i\mathbf{k}^T \mathbf{L}'} S_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} \quad \text{mit} \quad S_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} = \int \xi_{\mu}^{\mathbf{0}}(\mathbf{r})\xi_{\nu}^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.12)$$

wobei $F_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ und $S_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ als Elemente der Kohn-Sham- bzw. der Überlappungsmatrix im direkten Raum bezeichnet werden. Die Ein-Elektronenoperatoren in Gl. (3.11) heißen Operator der kinetischen Energie \hat{t} , Coulomb-Operator \hat{j} und Austausch-Korrelationsoperator \hat{v}_{XC} ,

$$\hat{t} = -\frac{1}{2}\Delta(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$

$$\hat{j} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad (3.14)$$

$$\hat{v}_{\text{XC}} = \frac{\partial f}{\partial \rho} + 2 \cdot \frac{\partial f}{\partial |\nabla \rho|^2} (\nabla \rho)^T \nabla \quad (3.15)$$

mit der Ladungsverteilung ρ_n der Atomkerne und der Austausch-Korrelationsfunktion^{99–107} $f(\rho, |\nabla \rho|^2)$ in der *Verallgemeinerten Gradientennäherung* (*generalized gradient approximation*, GGA). Der Austausch-Korrelationsoperator \hat{v}_{XC} in Gl. (3.15) gilt für abgeschlossene Elektronenschalen. Die Form des spindichteabhängigen Austausch-Korrelationsoperators für offene Schalen ist der Veröff. 99 zu entnehmen. Für Austausch-Korrelationsfunktionen $f(\rho)$ in der *Lokalen Dichtenäherung* (*local density approximation*, LDA) enthält der Operator \hat{v}_{XC} nur den ersten Summanden aus der Gl. (3.15). Die Ladungsverteilung ρ_n aller Atomkerne in Gl. (3.14) kann als Summe von Zellbeiträgen $\rho_n^{\mathbf{L}}$ dargestellt werden,

$$\rho_n(\mathbf{r}') = \sum_{\mathbf{L}} \rho_n^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}') \quad \text{und} \quad \rho_n^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}') = \sum_a Z_a \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}_a - \mathbf{L}) \quad (3.16)$$

mit den Kernen a innerhalb der Referenzzelle und deren Ladungen Z_a sowie der Dirac-Deltafunktion δ . Das negative Vorzeichen vor ρ_n in Gl. (3.14) kennzeichnet lediglich den negativen Beitrag dieses Terms zur Energie und gibt nicht das physikalische Vorzeichen der Kernladung wieder. Für molekulare Systeme tritt in den Gln. (3.11), (3.12) und (3.16) nur der Term mit $\mathbf{L} = \mathbf{L}' = \mathbf{0}$ auf.

Die Elemente $F_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ der Kohn-Sham-Matrix \mathbf{F} im direkten Raum [Gl. (3.11)] werden für die Berechnung in drei Anteile zerlegt: den der kinetischen Energiematrix^[3] \mathbf{T} , den der Coulomb-Matrix \mathbf{J} und den

^[3]Die Details zur Berechnung der kinetischen Energiebeiträge werden nicht besprochen, da diese zum einen nicht vom Verfasser, sondern von Marek Sierka in das DFT-Programm des Verfassers implementiert wurden und zum anderen dafür analytische Standardintegrale³⁸ verwendet werden.

der Austausch-Korrelationsmatrix \mathbf{X} ,

$$F_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} = T_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} + J_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} + X_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} \quad . \quad (3.17)$$

Hervorgehend aus Gl. (3.11) sind die Elemente dieser Beiträge definiert als

$$T_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} = \int \xi_{\mu}^0(\mathbf{r}) \hat{t}[\xi_{\nu}^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

$$J_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} = \int \xi_{\mu}^0(\mathbf{r}) \hat{j}[\xi_{\nu}^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \iint \frac{\xi_{\mu}^0(\mathbf{r}) \xi_{\nu}^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r}) (\rho(\mathbf{r}') - \rho_n(\mathbf{r}'))}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' d\mathbf{r} = (\xi_{\mu}^0 \xi_{\nu}^{\mathbf{L}'} | \rho - \rho_n) \quad (3.19)$$

$$X_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} = \int \hat{v}_{\text{XC}}[\xi_{\mu}^0(\mathbf{r}) \xi_{\nu}^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.20)$$

mit der Symmetriebeziehung

$$M_{\nu\mu}^{-\mathbf{L}'} = M_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} \quad \text{mit } M = T, J, X. \quad (3.21)$$

Sind Kohn-Sham- und Überlappungsmatrix in Gl. (3.10) für alle \mathbf{k} -Punkte in der FBZ bekannt,^[4] dann handelt es sich bei Gl. (3.10) um ein lineares Eigenwertproblem an jedem \mathbf{k} -Punkt. Die Eigenwertgleichungen werden durch die Transformation in eine orthogonale Basis und die Diagonalisierung der Kohn-Sham-Matrix gelöst.¹³⁹ Mit den auf diese Weise bestimmten Elementen $c_{\mu l}^{\mathbf{k}}$ der Matrix $\mathbf{C}^{\mathbf{k}}$ wird mit der Dichtematrix aus Gl. (3.8) die Elektronendichte ρ in Gl. (3.7) berechnet. Die Berechnung der Kohn-Sham-Matrix (für den Grundzustand) setzt jedoch die Kenntnis der Elektronendichte ρ (im Grundzustand) voraus (siehe Gln. (3.14) und (3.15)). Daher wird zu Beginn eine dem Grundzustand ähnliche Elektronendichte abgeschätzt, mit der die Kohn-Sham-Matrizes aller \mathbf{k} -Punkte berechnet werden. Dann werden die Kohn-Sham-Gleichungen (3.10) für diese Näherung des Grundzustands gelöst und die resultierende Elektronendichte wird wiederum zur Neuberechnung der Kohn-Sham-Matrix verwendet. Die Kohn-Sham-Gleichungen werden solange iterativ gelöst, bis die Elektronendichte selbstkonsistent wird, d.h. bis die Elektronendichte in direkt aufeinanderfolgenden Iterationsschritten unverändert bleibt. Die Konvergenz der Elektronendichte kann in einfachster Weise durch die Konvergenz einer geeigneten Systemeigenschaft festgestellt werden, z.B. die Gesamtenergie. Darüber hinaus hat der Kommutator zwischen der Dichtematrix einer selbstkonsistenten Elektronendichte und der zugehörigen Kohn-Sham-Matrix den Wert Null.

Dieses iterative Verfahren wird *self-consistent field*-Methode genannt (SCF-Methode), wobei das Erreichen des Energieminimums nicht gesichert ist. Eine sehr bekannte Methode, die zwar das Erreichen des Minimums nicht garantiert, jedoch häufig zur Selbstkonsistenz der SCF-Prozedur nach wenigen SCF-Schritten führt, ist die sogenannte *direkte Inversion im iterativen Unterraum*^{143–145} (*direct inversion in the iterative subspace*, DIIS). Die DIIS wird aus der Minimierung der Norm des Kommutators zwischen Dichtematrix und Kohn-Sham-Matrix hergeleitet.¹⁴⁶

3.3. Energie

Da die Gesamtenergie eine extensive Größe ist, muss sie proportional mit der Systemgröße wachsen. Demnach ist die Gesamtenergie für ein unendlich ausgedehntes, periodisches System unbestimmbar groß. Andererseits ist aufgrund der Translationssymmetrie die Umgebung einer jeden UC ununterscheidbar von der Umgebung jeder anderen UC. Daher sind Art und Größe der Wechselwirkung zwischen jeder UC und dem Festkörper gleich. Der durch diese Wechselwirkung hervorgerufene Energiebeitrag pro UC

^[4]Tatsächlich werden nicht alle \mathbf{k} -Punkte in der FBZ berücksichtigt, sondern eine endliche, *repräsentative* Menge von \mathbf{k} -Punkten, die die Integration über den \mathbf{k} -Raum näherungsweise beschreibt, wie in Veröff. 142 dargelegt wird.

ist eine Konstante des Festkörpers. Der Energiebeitrag E pro UC wird in die Beiträge aus kinetischer Energie T , Coulomb-Energie J und Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} unterteilt,

$$E = T + J + E_{XC} \quad . \quad (3.22)$$

Die kinetische Energie pro UC, T , ist nicht direkt mit der Elektronendichte berechenbar, jedoch mit der Dichtematrix aus Gl. (3.8) und den Matrixelementen aus Gl. (3.18),

$$T = \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{L}'} D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} T_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} \quad . \quad (3.23)$$

Die Coulomb-Energie pro UC, J , kann sowohl mit der Dichtematrix, als auch mit der Elektronendichte formuliert werden,

$$J = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{L}'} D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} J_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} - \frac{1}{2} (\rho_n^0 | \rho - \rho_n) = \frac{1}{2} (\rho^0 - \rho_n^0 | \rho - \rho_n) \quad (3.24)$$

mit den Ladungsverteilungen ρ^0 und ρ_n^0 der Referenzzelle, die in den Gln. (3.7) und (3.16) definiert sind. Die Austausch-Korrelationsenergie pro UC, E_{XC} , wird durch Integration der Austausch-Korrelationsfunktion über den Raum der UC berechnet,

$$E_{XC} = \int_{UC} f(\rho(\mathbf{r}), |\nabla \rho(\mathbf{r})|^2) d\mathbf{r} \quad . \quad (3.25)$$

Für Moleküle behalten die Gln. (3.22) bis (3.25) ihre Gültigkeit mit folgenden Veränderungen: In den Gln. (3.22) bis (3.25) werden die Energien für das gesamte Molekül betrachtet. In den Gln. (3.23) und (3.24) wird nur $\mathbf{L}' = \mathbf{0}$ behandelt. Darüber hinaus sind in Gl. (3.24) die Ladungsverteilungen der Referenzzelle identisch mit den Ladungsverteilungen des Gesamtsystems, d.h. $\rho^0 \equiv \rho$ und $\rho_n^0 \equiv \rho_n$. In Gl. (3.25) erfolgt die Integration über den gesamten Raum.

Die Elektronendichte und die Energie im Grundzustand sind nun im Rahmen der Kohn-Sham-DFT definiert. Die Aufgabe der restlichen Arbeit besteht darin, die Kohn-Sham-Matrix und die Energie ausreichend genau und effizient zu berechnen. Im Folgenden werden die dazu notwendigen Methoden vorgestellt.

Kapitel 4.

Dünn besetzte Matrizes

Für periodische Systeme ist die Zahl der Elemente $F_{\mu\nu}^{L'}$ und $S_{\mu\nu}^{L'}$ in der Kohn-Sham- bzw. Überlappungsmatrix [Gln. (3.11) und (3.12)] formal unendlich groß. Das Gleiche gilt für die Gittersummen, die in jedem Element $F_{\mu\nu}^{L'}$ vorkommen, über die Operatoren \hat{j} und \hat{v}_{XC} [Gln. (3.14) und (3.15)] eingeführt werden und aus den periodischen Ladungsverteilungen ρ sowie ρ_n [Gln. (3.7) und (3.16)] herrühren. Um den Speicher- und Rechenzeitbedarf auf eine endliche Dimension zu reduzieren, muss eine endliche Zahl von maßgeblichen Beiträgen ausgewählt werden.

4.1. Rasterung von Gitterbeiträgen

Der Schlüssel zur praktischen Berechnung der Matrizes liegt in der *lokalen Natur* der Basisfunktionen ξ_μ^L [Gl. (3.5)], deren Funktionswerte bei großen Abständen r zu ihren Zentren $\mathbf{R}_\mu + \mathbf{L}$ gemäß $\exp[-\zeta r^2]$ abfallen. Die Beiträge $T_{\mu\nu}^{L'}$, $J_{\mu\nu}^{L'}$ und $X_{\mu\nu}^{L'}$ [Gln. (3.18), (3.19) und (3.20)] zu den Elementen $F_{\mu\nu}^{L'}$ sowie die Elemente $S_{\mu\nu}^{L'}$ enthalten im Integranden Produkte der Form

$$\xi_\mu^0(\mathbf{r}) \cdot \frac{\partial^n \xi_\nu^{L'}(\mathbf{r})}{\partial \alpha^n} \quad \text{mit } \alpha = x, y, z \text{ und } n = 0, 1, 2. \quad (4.1)$$

Diese Produkte führen zum zügigen Abfall der Integrale $T_{\mu\nu}^{L'}$, $J_{\mu\nu}^{L'}$, $X_{\mu\nu}^{L'}$ und $S_{\mu\nu}^{L'}$ mit steigendem Abstand der beiden Zentren \mathbf{R}_μ und $\mathbf{R}_\nu + \mathbf{L}'$. Für Basisfunktionen ξ_μ^0 und $\xi_\nu^{L'}$, deren Abstand nach einem geeigneten Kriterium ausreichend groß ist, werden die Beiträge $F_{\mu\nu}^{L'}$ und $S_{\mu\nu}^{L'}$ auf Null gesetzt. Das Nullsetzen bzw. Aussortieren von sehr kleinen Beiträgen zu den Kohn-Sham-Gleichungen wird *Rasterung* (*screening*) genannt. Die verbleibenden Beiträge werden als *gerastert* bezeichnet. In dieser Arbeit werden die Matrixelemente $F_{\mu\nu}^{L'}$ und $S_{\mu\nu}^{L'}$ auf Null gesetzt, wenn die Integrale der Überlappung [Gl. (3.12)] und der kinetischen Energie [Gl. (3.18)] für die Funktionen ξ_μ^0 und $\xi_\nu^{L'}$ ohne Berücksichtigung ihres Winkelteils einen Schwellwert `denstol` unterschreiten.

Damit ist die Zahl der gerasterten Elemente $F_{\mu\nu}^{L'}$ und $S_{\mu\nu}^{L'}$ [Gln. (3.11) und (3.12)] endlich und speicherbar. Diese Zahl steigt linear mit der Systemgröße und die Kohn-Sham- sowie die Überlappungsmatrix sind *dünn besetzt*. Auch die Elektronendichte [Gl. (3.7)] wird nur mit den gerasterten Produkten $\xi_\mu^0 \xi_\nu^{L'}$ konstruiert. Deshalb werden für die Dichtefunktionalmethoden, die ausschließlich mit der Elektronendichte und deren Ableitungen nach den Raumkoordinaten formuliert sind, nur die Dichtematrixelemente der gerasterten Produkte benötigt, obwohl die Dichtematrix im direkten Raum meist *dichter besetzt* ist.¹⁴⁷ Dagegen benötigen Hybrid-Methoden mit Fock-Austausch die Dichtematrixelemente, die nicht zu den gerasterten Beiträgen der Elektronendichte gehören.¹⁴⁸ Die Berechnung des Fock-Austauschs ist jedoch nicht Gegenstand dieser Dissertation.

4.2. Komprimierte Matrizes

Damit der Speicherbedarf für eine dünn besetzte Matrix linear mit der Systemgröße zunimmt, werden nur die gerasterten Elemente in einer Liste hintereinander gespeichert. Die Liste wird als *komprimierte Matrix* bezeichnet. Die Schwierigkeit bei dieser Art der Speicherung besteht in dem gezielten *Wiederfinden* von Informationen, ohne die komplette Datenmenge zu durchsuchen. Im Nachfolgenden wird zunächst die Datenstruktur der komprimierten Matrix besprochen und dann die Methode, die auf die Daten zugreift.

Die komprimierte Form einer Matrix wird als *Liste* gespeichert, d.h. nur die *notwendigen* Matrixelemente $M_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ (z.B. $D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$, $F_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ und $S_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ aus den Gln. (3.8), (3.11) bzw. (3.12)) werden hintereinander in ein eindimensionales *Feld* (array) geschrieben. Dieses Feld ist in *Blöcke* unterteilt, wobei jeder Block $\mathbf{M}_{ab}^{\mathbf{L}'}$ zu einem *Schalenpaar* $a\mathbf{0}$, $b\mathbf{L}'$ gehört (siehe Abschnitt 3.1 für die Definition der Schale). Der Schalenblock $\mathbf{M}_{ab}^{\mathbf{L}'}$ stellt die Menge aller Matrixelemente $M_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ aus den Basisfunktionen $\xi_{\mu}^{\mathbf{0}}$ der Schale $a\mathbf{0}$ und den Basisfunktionen $\xi_{\nu}^{\mathbf{L}'}$ der Schale $b\mathbf{L}'$ dar.

In der komprimierten Matrix sind nur Schalenblöcke abgelegt, die mindestens ein Matrixelement enthalten, das durch die Rasterung nicht auf Null gesetzt wurde. Jeder dieser Schalenblöcke wird in der komprimierten Matrix mit seinem vollständigen Satz von Matrixelementen gespeichert. Dabei werden alle Elemente des Schalenblocks direkt hintereinander gespeichert wie im Beispiel 4.1 veranschaulicht.

Beispiel 4.1: Block eines Schalenpaars in der komprimierten Matrix

Es werden die kartesischen Basisfunktionen $p_{\mu}^{\mathbf{0}}$ (mit $\mu = x, y, z$) der p-Schale ($\ell = 1$) und $d_{\nu}^{\mathbf{L}'}$ (mit $\nu = 1$ bis 6) der d-Schale ($\ell = 2$) betrachtet. In der zweidimensionalen Darstellung der Matrix erstreckt sich der p-d-Block mit den im Rechteck angeordneten Elementen $M_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ über drei Zeilen und sechs Spalten. Der p-d-Block als Ausschnitt aus der Gesamtmatrix ist dann:

	Spalte	n	$n + 1$	$n + 2$	$n + 3$	$n + 4$	$n + 5$
Zeile							
m		$M_{x1}^{\mathbf{L}'}$	$M_{x2}^{\mathbf{L}'}$	$M_{x3}^{\mathbf{L}'}$	$M_{x4}^{\mathbf{L}'}$	$M_{x5}^{\mathbf{L}'}$	$M_{x6}^{\mathbf{L}'}$
$m + 1$		$M_{y1}^{\mathbf{L}'}$	$M_{y2}^{\mathbf{L}'}$	$M_{y3}^{\mathbf{L}'}$	$M_{y4}^{\mathbf{L}'}$	$M_{y5}^{\mathbf{L}'}$	$M_{y6}^{\mathbf{L}'}$
$m + 2$		$M_{z1}^{\mathbf{L}'}$	$M_{z2}^{\mathbf{L}'}$	$M_{z3}^{\mathbf{L}'}$	$M_{z4}^{\mathbf{L}'}$	$M_{z5}^{\mathbf{L}'}$	$M_{z6}^{\mathbf{L}'}$

Die Position (m, n) des Blocks in der rechteckigen Gesamtmatrix hängt von allen Basisfunktionen im System ab. In der komprimierten Matrix werden die Elemente des Blocks $\mathbf{M}_{pd}^{\mathbf{L}'}$ hintereinander gespeichert, d.h.

$$\dots, M_{x1}^{\mathbf{L}'}, M_{x2}^{\mathbf{L}'}, M_{x3}^{\mathbf{L}'}, M_{x4}^{\mathbf{L}'}, M_{x5}^{\mathbf{L}'}, M_{x6}^{\mathbf{L}'}, M_{y1}^{\mathbf{L}'}, M_{y2}^{\mathbf{L}'}, M_{y3}^{\mathbf{L}'}, M_{y4}^{\mathbf{L}'}, M_{y5}^{\mathbf{L}'}, M_{y6}^{\mathbf{L}'}, M_{z1}^{\mathbf{L}'}, M_{z2}^{\mathbf{L}'}, M_{z3}^{\mathbf{L}'}, M_{z4}^{\mathbf{L}'}, M_{z5}^{\mathbf{L}'}, M_{z6}^{\mathbf{L}'}, \dots$$

wobei die Position des ersten Elements $M_{x1}^{\mathbf{L}'}$ innerhalb der gesamten Liste, der *Startindex*, von der Zahl und der Länge der zuvor eingetragenen Blöcke abhängt.

Sollen die Matrixelemente eines Schalenpaars $a\mathbf{0}$, $b\mathbf{L}'$ aus der komprimierten Matrix gelesen oder in sie hinein geschrieben werden, so wird nur der *Startindex* i_{start} des zugehörigen Blocks benötigt, da die *Länge der Blöcke* n_{block} durch den Typ der verwendeten Winkelfunktionen gegeben ist, beispielsweise $(\ell + 1)(\ell + 2)/2$ für CGTF [Gl. (3.6)]. Um den Startindex eines Schalenpaars $a\mathbf{0}$, $b\mathbf{L}'$ effizient zu

ermitteln, müssen Informationen über die gerasterten Beiträge gespeichert werden. Dazu werden während der Rasterung die drei Listen `ashells`, `bshells` und `ijklatt` erstellt. In jeder Liste wird für jedes gerasterte Schalenpaar $a\mathbf{0}$, $b\mathbf{L}'$ ein Wert a , b bzw. ein Gittervektor \mathbf{L}' eingetragen. a und b sind Indizes für die Schalen $a\mathbf{0}$ und $b\mathbf{0}$. Die Länge der Listen ist mit der Zahl `nijl` gerasterter Schalenpaare festgelegt. Die gerasterten Schalenpaare sind in den Listen in folgender Weise sortiert: Zunächst sind alle Paare nach den Gittervektoren \mathbf{L}' gruppiert, d.h. Schalenpaare mit gleichem Gittervektor \mathbf{L}' folgen direkt aufeinander. Innerhalb einer Gruppe mit konstantem \mathbf{L}' wird dann zuerst nach dem Index der Schale $a\mathbf{0}$ sortiert und zuletzt nach dem Index der Schale $b\mathbf{0}$. Beide Schalenindizes sind aufsteigend angeordnet und es werden nur Schalenpaare mit $a \geq b$ gespeichert. Die gleiche Anordnung wird auch für die Schalenblöcke $\mathbf{M}_{ab}^{\mathbf{L}'}$ in der komprimierten Matrix genutzt (Beispiel 4.2). Auf diese Weise wird in der komprimierten Matrix die Symmetrie nach den Gln. (3.9) und (3.21) zur Einsparung von Speicher genutzt. Allerdings wird diese Symmetrie nicht auf Schalenblöcke mit $a=b$ angewendet. Das heißt, dass die Schalenblöcke mit $a=b$ die Matricelemente für alle Kombinationen zwischen zwei Basisfunktionen aus $a\mathbf{0}$ und $a\mathbf{L}'$ enthalten, sowohl für $\mathbf{M}_{aa}^{\mathbf{L}'}$ als auch für $\mathbf{M}_{aa}^{-\mathbf{L}'}$ (siehe Beispiel 4.3).

Beispiel 4.2: Anordnung der Blöcke in der komprimierten Matrix

Es ist eine UC mit den Zellvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} gegeben. Das System hat genau eine periodische Richtung \mathbf{a} , deren Gittervektoren \mathbf{L}' als ganzzahlige Vielfache n_a des Zellvektors \mathbf{a} dargestellt werden können, d.h. $\mathbf{L}' = n_a \mathbf{a}$. Außerdem enthält die UC zwei Atome mit insgesamt drei Schalen, d.h. ein H-Atom mit einer s-Schale (Schale 1) und ein F-Atom mit einer s-Schale (Schale 2) und einer p-Schale (Schale 3). Dann können die Listen `ashells`, `bshells` und `ijklatt` sowie die komprimierte Matrix die folgende Form annehmen:

<code>ashells</code> (Index a)	3	1	2	2	3	3	3	3	3	3
<code>bshells</code> (Index b)	3	1	1	2	1	2	3	1	2	3
<code>ijklatt</code> (\mathbf{L}' in n_a)	1	0	0	0	0	0	0	-1	-1	-1
komprimierte Matrix	\mathbf{M}_{33}^1	\mathbf{M}_{11}^0	\mathbf{M}_{21}^0	\mathbf{M}_{22}^0	\mathbf{M}_{31}^0	\mathbf{M}_{32}^0	\mathbf{M}_{33}^0	\mathbf{M}_{31}^{-1}	\mathbf{M}_{32}^{-1}	\mathbf{M}_{33}^{-1}

Zum Schreiben und Auslesen der komprimierten Matrix wird eine Variante der Methoden aus dem YALE *sparse matrix package*¹³⁸ genutzt. Dazu wird jedem Gittervektor, der in der Liste `ijklatt` vorkommt, eine *Identifikationsnummer* `indxl` zugewiesen, die zusammen mit der Zahl `nshells` der Schalen $a\mathbf{0}$ in der Referenzzelle den *Versatz* (*offset*)

$$j\text{off} = (\text{indxl}-1) * n\text{shells} \quad . \quad (4.2)$$

ergibt. Soll auf ein Schalenpaar $a\mathbf{0}$, $b\mathbf{L}'$ zugegriffen werden, dann wird der Versatz `joff` benötigt, um die ganzzahligen Werte `istr` und `iend` aus einem Indexfeld `irow` auszulesen,^[1]

$$istr = irow(joff+a) \quad (4.3)$$

$$iend = irow(joff+a+1)-1 \quad , \quad (4.4)$$

wobei a der Schalenindex für $a\mathbf{0}$ ist. Die Indizes `istr` und `iend` dienen als Start und Stop für das Auslesen einer Teilliste aus dem Indexfeld `bshells`,

$$\dots, bshells(istr), \dots, bshells(ipos), \dots, bshells(iend), \dots \quad . \quad (4.5)$$

^[1]Der Wert an einer Position `i1`, ..., `iN` in einem N-dimensionalen Datenfeld `feld` ist dargestellt als `feld(i1, ..., iN)`.

Diese Teilliste enthält die nach aufsteigenden Werten geordneten Schalenindizes b , die mit einem Gittervektor \mathbf{L}' und mit einem Schalenindex a zu den gerasterten Schalenpaaren $a\mathbf{0}$, $b\mathbf{L}'$ gehören. Wenn für \mathbf{L}' und a kein gerastertes Schalenpaar vorliegt, dann ist diese Teilliste leer. Um das zu erreichen, können die Werte in `irow` so gesetzt werden, dass in diesem Fall `iend=istr-1` gilt. Ist die Teilliste nicht leer, dann wird mit einem Suchalgorithmus diejenige Position `ipos` mit `istr ≤ ipos ≤ iend` ausfindig gemacht, an der der Schalenindex b auftritt. Da die Indizes in der Teilliste nach aufsteigenden Werten sortiert sind, bietet sich als Suchalgorithmus die *binäre Suche*¹⁴⁹ (*binary search*) an. Entweder ist der Schalenindex b für das gewählte \mathbf{L}' und a gar nicht vorhanden oder b wird gefunden und `ipos` ist bestimmt. Mit dem Index `ipos` wird schließlich der Startindex `istart` des Schalenblocks $\mathbf{M}_{ab}^{\mathbf{L}'}$ aus dem Indexfeld `ioffblock` ausgelesen als

$$\text{istart} = \text{ioffblock}(\text{ipos}) \quad . \quad (4.6)$$

Damit ist der Zugriff auf die Schalenblöcke in der komprimierten Matrix gelöst. Die geschilderte Methode kann im Beispiel 4.3 noch einmal nachvollzogen werden. Die Erzeugung der beteiligten Indexfelder wird im nächsten Abschnitt besprochen.

Beispiel 4.3: Zugriff auf Schalenblöcke in der komprimierten Matrix

Das System hat drei Schalen in der Referenzzone, d.h. `nshells=3`, und gerasterte Beiträge von den Gittervektoren $\mathbf{0}$, \mathbf{L}_1 und $-\mathbf{L}_1$. Die dünn besetzte Matrix, strukturiert in Schalenblöcken, hat dann die Form

indxl	1			2			3		
\mathbf{L}'	$\mathbf{0}$			\mathbf{L}_1			$-\mathbf{L}_1$		
b	1(s)	2(s)	3(p)	1(s)	2(s)	3(p)	1(s)	2(s)	3(p)
a									
1(s)	1								
2(s)	2	3			13			26	
3(p)			4 5 6		14	17 18 19	27		30 31 32
			7 8 9		15	20 21 22	28		33 34 35
			10 11 12		16	23 24 25	29		36 37 38

wobei unter a und b die Schalenindizes und in Klammern der Typ der Winkelfunktionen/Schalen aufgeführt sind. In der Matrix wurden die gerasterten Beiträge $M_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ der Basisfunktionen $\xi_{\mu}^{\mathbf{0}}$ und $\xi_{\nu}^{\mathbf{L}'}$ fortlaufend nummeriert. Die Reihenfolge dieser Nummerierung entspricht der Reihenfolge in der komprimierten Matrix. Die Blöcke $\mathbf{M}_{ab}^{\mathbf{L}'}$ mit $a < b$ entfallen aus Symmetriegründen. Die Indexfelder für die gerasterten Schalenpaare lauten

```
ashells 1 2 2 3 2 3 3 2 3 3
bshells 1 1 2 3 2 2 3 2 1 3
```

und werden benötigt, um die weiteren Indexfelder zu erstellen, d.h.

```
irow      1 2 4 5 5 6 8 8 9 11
ioffblock 1 2 3 4 13 14 17 26 27 30 .
```

Wird `istart` für den Schalenblock $\mathbf{M}_{32}^{\mathbf{L}_1}$ gesucht, dann ist dem Gittervektor \mathbf{L}_1 die Identifikationsnummer `indxl=2` und der Versatz `joff=(2-1)*3=3` zugeordnet. Demnach sind für Schale

a=3

```
istr = irow(3+3) = 6
iend = irow(3+3+1) - 1 = 7 .
```

Damit wird die Liste `bshells` von der sechsten bis zur siebten Position durchsucht, wobei Schale `b=2` sich auf Position `ipos=6` befindet. Damit wird aus `ioffblock` der Startindex `istart=14` für den Block $M_{32}^{L_1}$ ausgelesen.

4.3. Aufstellen der Indexfelder

Ein Gittervektor L' wird in fraktionellen Koordinaten `ilatt`, `jlatt` und `klatt` gespeichert (siehe auch Anhang B). Die Gittervektoren gerasterter Schalenpaare $a0, bL'$ werden auf den Positionen `ipos` im Feld `ijklatt` abgelegt, d.h. auf `ijklatt(1:3, ipos)`.^[2] Die Schalenpaare mit identischem Gittervektor liegen auf direkt nacheinander folgenden Positionen `ipos`. Deshalb werden die verschiedenen Gittervektoren in der Reihenfolge ihres Auftretens in `ijklatt`, beginnend mit Eins, durchnummeriert. Diese Identifikationsnummern `indx1` werden in einem auf Null initialisierten Indexfeld `indxijk` mit den Dimensionen

$$\text{indxijk}(\text{ilmin}:\text{ilmax}, \text{jlmin}:\text{jlmax}, \text{klmin}:\text{klmax}) \quad (4.7)$$

gespeichert als

$$\text{indxijk}(\text{ilatt}, \text{jlatt}, \text{klatt}) = \text{indx1} \quad (4.8)$$

Bei `ilmin`, `ilmax`, ... handelt es sich um die Minimal- und Maximalwerte von `ilatt`, `jlatt` und `klatt`, die in `ijklatt` auftreten. Die verbleibenden Nulleinträge in `indxijk` gehören zu Gittervektoren, die in den gerasterten Schalenpaaren nicht auftreten. Außerdem wird der Bereich `istr1:iendl`, der in `ijklatt` zu einem Gittervektor mit `indx1` gehört, in den Indexfeldern `istrlist` bzw. `iendlist` gespeichert unter

$$\text{istrlist}(\text{indx1}) = \text{istr1} \quad (4.9)$$

$$\text{iendlist}(\text{indx1}) = \text{iendl} \quad (4.10)$$

Somit wird für einen Gittervektor L' eine Identifikationsnummer im Feld `indxijk` ermittelt, um anschließend den zugehörigen Bereich von Schalenindizes aus den Feldern `ashells` und `bshells` auszulesen (siehe Algorithmus 4.1). In Algorithmus 4.1 wird die Berechnung der restlichen Indexfelder vorgestellt.

Algorithmus 4.1: Indexfelder für komprimierte Matrices. Pseudo-Code in enger Anlehnung an den Quellcode in der Programmiersprache FORTRAN95.

```
# Bereits zugewiesene Variablen und Indexfelder
njl      - Anzahl aller gerasterten Schalenpaare a0, bL'
nltt     - Anzahl aller verschiedenen Gittervektoren in den
           gerasterten Schalenpaaren
```

^[2]Zwei Positionen `i` und `j`, getrennt durch einen Doppelpunkt, definieren den *Bereich* aller Positionen von `i` bis `j`.

```

nshells          - Anzahl aller Schalen in der Referenzzelle
istrlist(1:nltt) - Startposition in ashells, bshells fuer ein indxl
iendlist(1:nltt) - Stoppposition in ashells, bshells fuer ein indxl
ashells(1:nijl)  - Schalenindizes der Schale a (gerasterte Paare)
bshells(1:nijl)  - Schalenindizes der Schale b (gerasterte Paare)
nbfsh(1:nshells) - Anzahl der Basisfunktionen pro Schale

# Weitere Variablen
ioff             - Versatz innerhalb eines Schalenpaares
joff             - Versatz abhaengig vom indxl
indxl            - Identifikationsnummer eines Gittervektors L'
istr1            - Position der ersten Schale mit L'
iend1            - Position der letzten Schale mit L'
ipos             - Index des Schalenpaares a0,bL'
isha,ishb        - Schalenindizes a bzw. b
ishpre           - Index der Vorgaengerschale a
ibfa,jbfb        - Anzahl der Basisfunktionen fuer a bzw. b
nblock           - Laenge des Schalenblocks

# Noch zu belegende Indexfelder und Dimensionen
nmat              - Gesamtlaege der komprimierten Matrix
irow(1:nltt*nshells+1) - Start- und Stopppindizes zum Auslesen der
                        Teilliste aus bshells
ioffblock(1:nijl) - Startindizes der Schalenbloecke M_ab^L

ioff=1; joff=0; nmat=0
DO indxl=1,nltt
  istr1=istrlist(indxl)
  iend1=iendlist(indxl)
  ishp=0

  DO ipos=istr1,iend1
    isha=ashells(ipos)
    ishb=bshells(ipos)
    ibfa=nbfsh(isha)
    ibfb=nbfsh(ishb)
    nblock=ibfa*ibfb

    IF(isha/=ishp) THEN
      # Es werden nur den Positionen in irow Werte zugewiesen,
      # bei denen sich der Schalenindex a geaendert hat.
      irow(joff+isha)=ipos
      ishp=isha
    END IF

    ioffblock(ipos)=ioff
  
```

```

        ioff=ioff+nblock
        nmat=nmat+nblock
    END DO
    joff=joff+nshells
END DO

```

Noch nicht belegte Positionen in `irow` gehören zu Schalenpaaren, die nach der Rasterung nicht mehr vorhanden sind. Für diese Paare darf kein Element aus dem Feld `bshells` [Gl. (4.5)] ausgelesen werden. Deshalb gilt `iend=istr-1` für die Indizes aus den Gln. (4.3) und (4.4). Dafür erhalten die bislang nicht zugewiesenen Positionen in `irow` den Wert der nächst höheren zugewiesenen Position:

```

i,j,jj - Hilfsindizes

jj=0
DO i=nltt*nshells+1,1,-1
    j=irow(i)

    IF (j/=0) THEN
        jj=j
    ELSE
        irow(i)=jj
    END IF
END DO

```

4.4. Speicherbedarf und Zugriffszeit

Die Komprimierung der Dichte-, Kohn-Sham- und Überlappungsmatrix reduziert den Speicherbedarf für größere Systeme ohne die Rechenzeit maßgeblich zu verlängern. Für Moleküle steigt der Speicherbedarf ohne Komprimierung quadratisch mit der Systemgröße und für periodische Systeme ist er unendlich groß. Dagegen skaliert der Speicherbedarf von komprimierten Matrizes linear, inklusive der notwendigen Indexfelder, sowohl für Moleküle als auch für periodische Systeme.

Der mit der Systemgröße linear steigende Speicherbedarf der Indexfelder wird mit der folgenden Analyse der Dimensionen aller beteiligten Indexfelder belegt. Die Größe des Felds `indxijk` aus Gl. (4.7) sinkt mit größer werdenden Abmessungen der UC auf maximal 27 Elemente und ist 1 für Moleküle. Alle weiteren Indexfelder sind eindimensional mit den Längen `nltt`, `nijl`, `nshells` bzw. `nltt*nshells+1` (bzw. haben sehr kleine, konstante, zusätzliche Dimensionen). Die Länge `nltt` steigt nicht mit der Systemgröße, sondern sinkt auf maximal 27 ab bzw. ist 1 für Moleküle, während `nijl` und `nshells` proportional mit der Systemgröße ansteigen.

Dass die Zugriffszeit auf einen Schalenblock unabhängig von der Systemgröße ist, erklärt sich durch den sehr schnellen Zugriff auf die Elemente in Indexfeldern, die sich höchstens linear mit dem System vergrößern. Die Zahl der algebraischen Operationen [Gln. (4.2), (4.3), (4.4) und die binäre Suche] pro Schalenpaar ist unabhängig von der Systemgröße. Die binäre Suche benötigt maximal $\log_2(N) + 1$ Iterationen, um in der Teilliste (aus `bshells`) [Gl. (4.5)] mit der Länge N den gesuchten Index `ipos` aufzufinden. Die Länge N ist gleich der Zahl gerasterter Schalenpaare $a\mathbf{0}$, $b\mathbf{L}'$ mit konstantem a und \mathbf{L}' und bleibt bei großen UC sowie großen Molekülen konstant.

4.5. Direkter Zugriff

Die vorgestellte Methode ermöglicht den Zugriff auf Schalenblöcke, die in einer komprimierten Matrix gespeichert werden, in beliebiger Reihenfolge. Das ist vorteilhaft, wenn die Berechnung eines Schalenblocks den mehrmaligen Zugriff auf diesen oder andere Schalenblöcke erfordert. Dieser Fall tritt bei der numerischen Integration des Austausch-Korrelationsterms [Gl. (3.20)] ein. Dagegen werden die Schalenblöcke der Überlappungs-, der kinetischen Energie- und der Coulomb-Matrix [Gln. (3.12), (3.18) und (3.19)] mit *direktem Zugriff* auf die komprimierte Matrix der Reihe nach für jedes gerasterte $a\mathbf{0}$, $b\mathbf{L}$ berechnet. Dafür wird der Startindex jedes Schalenblocks ermittelt, indem der Startindex und die Länge des vorangehenden Schalenblocks zusammenaddiert werden.

Kapitel 5.

Coulomb-Term

Im Kapitel 3 wurde bereits der Coulomb-Term in der Energie und in der Kohn-Sham-Matrix vorgestellt [Gln. (3.24) und (3.19)]. Sowohl für Moleküle als auch für Festkörper muss dafür eine große Zahl von Vierzentren-ERI [Gl. (2.1)] berechnet werden. Die Zahl der Integrale kann durch den Einsatz der RI-Methode reduziert werden. Diese Vorgehensweise ist für Moleküle bereits ein Standardverfahren. Dagegen existieren für die Anwendung der RI-Methode unter periodischen Randbedingungen verschiedene Ansätze, die bereits in der Einführung vorgestellt wurden. In diesem Kapitel wird erstmals ein Ansatz für die RI-Methode hergeleitet, der Moleküle und periodische Systeme einheitlich beschreibt, effizient angewendet werden kann robust im Sinne von DUNLAP ist.¹⁵⁰

5.1. Ersatzdichte

Die Elektronendichte ρ wurde bereits in Gl. (3.7) des Kapitels 3 in der AO-Basis definiert:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{L}} \rho^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) \quad \text{und} \quad \rho^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} \sum_{\mathbf{L}'} D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'} \xi_{\mu}^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) \xi_{\nu}^{\mathbf{L}+\mathbf{L}'}(\mathbf{r}) \quad ,$$

mit den Gittervektoren \mathbf{L} und \mathbf{L}' des direkten Raums. Es wird eine *Ersatzdichte* $\tilde{\rho}$ eingeführt, die die Elektronendichte näherungsweise beschreibt,

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \approx \rho(\mathbf{r}) \quad . \quad (5.1)$$

Dafür wird neben den lokalen Basisfunktionen ξ [Gl. (3.5)] eine Hilfsbasis eingeführt, mit der $\tilde{\rho}$ in den lokalen Hilfsfunktionen χ entwickelt wird,

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{L}} \tilde{\rho}^{\mathbf{L}} \quad \text{und} \quad \tilde{\rho}^{\mathbf{L}} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \chi_{\alpha}^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) = \mathbf{c}^T \boldsymbol{\chi}^{\mathbf{L}} \quad , \quad (5.2)$$

mit den *Anpassungskoeffizienten* c_{α} . In Gl. (5.2) wird die *Ersatzzellendichte* $\tilde{\rho}^{\mathbf{L}}$ als Skalarprodukt der beiden Vektoren \mathbf{c} und $\boldsymbol{\chi}^{\mathbf{L}}$ dargestellt, die die Elemente c_{α} bzw. $\chi_{\alpha}^{\mathbf{L}}$ (für ein \mathbf{L}) enthalten. Die Hilfsfunktionen χ_{α}^0 sind auf die Atome in der Referenzzelle zentriert. Zur Anpassung der Ersatzdichte wird die Coulomb-Abstoßung der *Restdichte* $\rho - \tilde{\rho}$ mit sich selbst minimiert. Jedoch ist für periodische Systeme die Coulomb-Abstoßung als extensive Größe unbestimmt. Deshalb wird die Coulomb-Abstoßung pro UC, D_{UC} , betrachtet,

$$D_{\text{UC}} = \frac{1}{2} (\rho^0 - \tilde{\rho}^0 | \rho - \tilde{\rho}) \quad . \quad (5.3)$$

Für die *beste* Ersatzdichte ist D_{UC} minimal. Um die Anpassungskoeffizienten dieser Ersatzdichte zu bestimmen, wird D_{UC} durch Variation minimiert. Für Moleküle gilt $\rho^0 \equiv \rho$ und $\tilde{\rho}^0 \equiv \tilde{\rho}$.

5.2. Zerlegung der Ersatzdichte

Durch Einsetzen von ρ [Gl. (3.7)] und $\tilde{\rho}$ [Gl. (5.2)] in D_{UC} [Gl. (5.3)] wird deutlich, dass D_{UC} unter periodischen Randbedingungen als Gittersumme definiert ist. Die Gittersumme kann nur dann konvergieren, wenn die Restdichte keine elektrische Ladung trägt, d.h.

$$\int (\rho^0(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}^0(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = 0 \quad . \quad (5.4)$$

Obwohl diese Randbedingung schon lange bekannt ist,^{56,72,86,90} wurde sie erst durch den Verfasser [Veröff. (II)] für eine besonders einfache und effiziente Bestimmung der Ersatzdichte umgeformt, wie im Folgenden gezeigt wird. Das Umstellen von Gl. (5.4) ergibt, dass die Ersatzzelldichte $\tilde{\rho}^0$ die Ladung N der Elektronenzellichte ρ^0 trägt,

$$\int \tilde{\rho}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N = \int \rho^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad , \quad (5.5)$$

wobei in atomaren Einheiten N der Anzahl der Elektronen pro UC entspricht. Durch Einsetzen von $\tilde{\rho}^0$ aus Gl. (5.2) in die Gl. (5.5) wird die Randbedingung

$$\mathbf{c}^T \int \boldsymbol{\chi}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (5.6)$$

für den Vektor \mathbf{c} erhalten. Weitere Umformungen von Gl. (5.6) ergeben

$$\mathbf{n}^T \mathbf{c} = N/q = \text{const} \quad (5.7)$$

mit

$$q_\alpha = \int \chi_\alpha^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.8)$$

$$\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots) \quad (5.9)$$

$$\mathbf{n} = \mathbf{q}/q \quad \text{mit} \quad q = (\mathbf{q}^T \mathbf{q})^{1/2} \quad . \quad (5.10)$$

Hierbei werden die Ladungen q_α der Hilfsfunktionen χ_α^0 zur Konstruktion des unnormierten und normierten Ladungsvektors \mathbf{q} bzw. \mathbf{n} verwendet. Der zu \mathbf{n} parallele Vektor

$$\mathbf{c}_\parallel = \frac{N}{q} \mathbf{n} \quad (5.11)$$

erfüllt die Randbedingung (5.7). Aus dem Vektor \mathbf{c}_\parallel gehen alle weiteren Vektoren \mathbf{c} hervor, die der Randbedingung (5.7) genügen, indem eine zu \mathbf{c}_\parallel orthogonale Komponente \mathbf{c}_\perp zu \mathbf{c}_\parallel addiert wird,

$$\mathbf{c} = \mathbf{c}_\parallel + \mathbf{c}_\perp \quad \text{mit} \quad \mathbf{c}_\parallel \perp \mathbf{c}_\perp \quad . \quad (5.12)$$

Dass dieser Ansatz für Vektor \mathbf{c} tatsächlich Gl. (5.7) erfüllt, kann unmittelbar gezeigt werden. Es gilt

$$\mathbf{n}^T \mathbf{c} = \mathbf{n}^T (\mathbf{c}_\parallel + \mathbf{c}_\perp) = \mathbf{n}^T \mathbf{c}_\parallel \quad (5.13)$$

wegen $\mathbf{n} \perp \mathbf{c}_\perp$. Weil \mathbf{c}_\parallel eine Lösung der Gl. (5.7) ist, muss laut Gl. (5.13) ebenfalls der Ansatz $\mathbf{c}_\parallel + \mathbf{c}_\perp$ eine Lösung sein. Aus den Gln. (5.11) und (5.12) geht hervor, dass \mathbf{c}_\parallel die orthogonale Projektion von \mathbf{c} auf den Ladungsvektor \mathbf{n} ist. Die Matrix \mathbf{P}_\parallel für die Projektion auf \mathbf{n} wird aus Gl. (5.7) abgeleitet durch

die Multiplikation mit \mathbf{n} von links,

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}^T \mathbf{c} = \mathbf{n} \cdot \frac{N}{q} \quad (5.14)$$

$$\mathbf{P}_{\parallel} \mathbf{c} = \mathbf{c}_{\parallel} \quad (5.15)$$

mit

$$\mathbf{P}_{\parallel} = \mathbf{n} \mathbf{n}^T \quad (5.16)$$

Die Matrix \mathbf{P}_{\perp} für die Projektion in den Unterraum orthogonal zu \mathbf{n} ist folglich

$$\mathbf{P}_{\perp} = \mathbf{1} - \mathbf{n} \mathbf{n}^T \quad (5.17)$$

Die Anwendung von \mathbf{P}_{\perp} auf den Vektor \mathbf{c} der Anpassungskoeffizienten ergibt in Analogie zu Gl. (5.15)

$$\mathbf{P}_{\perp} \mathbf{c} = \mathbf{c}_{\perp} \quad (5.18)$$

Das Einsetzen des *Zerlegungsansatzes* für \mathbf{c} aus Gl. (5.12) in den Ausdruck der Ersatzzelldichte $\tilde{\rho}^0$ [Gl. (5.2)] liefert eine *Zerlegung der Ersatzzelldichte*,

$$\tilde{\rho}^0 = \tilde{\rho}_{\parallel}^0 + \tilde{\rho}_{\perp}^0 \quad (5.19)$$

$$\tilde{\rho}_{\parallel}^0 = \mathbf{c}_{\parallel}^T \boldsymbol{\chi}^0 \quad (5.20)$$

$$\tilde{\rho}_{\perp}^0 = \mathbf{c}_{\perp}^T \boldsymbol{\chi}^0 \quad (5.21)$$

Eine Integration der Teildichten ergibt folgende Resultate:

$$\int \tilde{\rho}_{\parallel}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad \text{und} \quad \int \tilde{\rho}_{\perp}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (5.22)$$

Auch der Vektor $\boldsymbol{\chi}^L$ der Hilfsfunktionen kann mit den Matrizes aus den Gln. (5.16) und (5.17) zerlegt werden,

$$\boldsymbol{\chi}^L = \boldsymbol{\chi}_{\parallel}^L + \boldsymbol{\chi}_{\perp}^L \quad (5.23)$$

$$\boldsymbol{\chi}_{\parallel}^L = \mathbf{P}_{\parallel} \boldsymbol{\chi}^L \quad (5.24)$$

$$\boldsymbol{\chi}_{\perp}^L = \mathbf{P}_{\perp} \boldsymbol{\chi}^L \quad (5.25)$$

Beide Komponenten $\boldsymbol{\chi}_{\parallel}^L$ und $\boldsymbol{\chi}_{\perp}^L$ sind orthogonal zueinander und stellen die Zerlegung der Hilfsbasis $\boldsymbol{\chi}^L$ in einen geladenen und einen ungeladenen Teil dar. Die Komponente $\boldsymbol{\chi}_{\parallel}^L$ enthält nur geladene Linearkombinationen aus geladenen Hilfsfunktionen, während die Komponente $\boldsymbol{\chi}_{\perp}^L$ nur ladungslose Hilfsfunktionen und ladungslose Linearkombinationen von geladenen Hilfsfunktionen enthält. Für die Elemente beider Komponenten lässt sich zeigen, dass

$$\int \chi_{\parallel\alpha}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = q_{\alpha} \quad \text{und} \quad \int \chi_{\perp\alpha}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad (5.26)$$

Die Ladungsprojektion kombiniert atomzentrierte, geladene Hilfsfunktionen innerhalb einer UC zu *dezentrierten*, projizierten Hilfsfunktionen. Das folgende Beispiel 5.1 demonstriert die Anwendung der Projektionsmatrizes auf eine Hilfsbasis.

Beispiel 5.1: Projizierte Hilfsbasis

Es wird der Vektor der Hilfsfunktionen

$$(\boldsymbol{\chi}^L)^T = (s_1^L, s_2^L, p_x^L, p_y^L, p_z^L)$$

vorgegeben. Die Ladungen der Funktionen und der Ladungsvektor sowie seine Norm sind dann gemäß den Definitionen in den Gln. (5.8) und (5.10) gegeben als

$$q_1 = \int s_1^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; q_2 = \int s_2^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r}; q_3 = q_4 = q_5 = 0$$

$$q = \sqrt{q_1^2 + q_2^2}$$

$$\mathbf{n}^T = (n_1, n_2, n_3, n_4, n_5) = \left(\frac{q_1}{q}, \frac{q_2}{q}, 0, 0, 0 \right) .$$

Mit den Gln. (5.16) und (5.17) ergeben sich

$$\mathbf{P}_{\parallel} = \begin{pmatrix} n_1^2 & n_1 n_2 & 0 & 0 & 0 \\ n_1 n_2 & n_2^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \mathbf{P}_{\perp} = \begin{pmatrix} 1 - n_1^2 & -n_1 n_2 & 0 & 0 & 0 \\ -n_1 n_2 & 1 - n_2^2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} .$$

Die Anwendung dieser Matrices auf den Vektor der Hilfsfunktionen (vgl. Gln. (5.24) und (5.25)) liefert unter Verwendung der Normierungsbedingung $1 - n_1^2 = n_2^2$ die projizierten Hilfsfunktionen

$$\boldsymbol{\chi}_{\parallel}^L = \mathbf{P}_{\parallel} \boldsymbol{\chi}^L = \begin{pmatrix} n_1(n_1 s_1^L + n_2 s_2^L) \\ n_2(n_1 s_1^L + n_2 s_2^L) \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad \boldsymbol{\chi}_{\perp}^L = \mathbf{P}_{\perp} \boldsymbol{\chi}^L = \begin{pmatrix} n_2(n_2 s_1^L - n_1 s_2^L) \\ n_1(-n_2 s_1^L + n_1 s_2^L) \\ p_x^L \\ p_y^L \\ p_z^L \end{pmatrix} .$$

Die Ladungen der Funktionen $\chi_{\parallel 1}^L$ und $\chi_{\parallel 2}^L$ sind q_1 bzw. q_2 . Die Ladungen aller Funktionen $\chi_{\perp \alpha}^L$ sind gleich Null. Exemplarisch ist die Berechnung der Ladung von $\chi_{\parallel 1}^L$ dargestellt (beachte: $q_1^2 + q_2^2 = q^2$):

$$\begin{aligned} \int \chi_{\parallel 1}^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \int n_1(n_1 s_1^L(\mathbf{r}) + n_2 s_2^L(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ &= n_1 \left(n_1 \int s_1^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + n_2 \int s_2^L(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \\ &= n_1(n_1 q_1 + n_2 q_2) \\ &= \frac{q_1}{q} \left(\frac{q_1^2}{q} + \frac{q_2^2}{q} \right) \\ &= q_1 . \end{aligned}$$

5.3. Bestimmung der Ersatzdichte

Die Anpassungskoeffizienten c_α der Ersatzdichte [Gl. (5.2)] werden durch die Minimierung der Coulomb-Abstoßung D_{UC} [Gl. (5.3)] bestimmt. Dafür werden die Gln. (5.2) und (5.3) kombiniert zu

$$D_{UC} = \frac{1}{2} \left((\rho^0 | \rho) - 2(\rho^0 | \tilde{\rho}) + (\tilde{\rho}^0 | \tilde{\rho}) \right) = \frac{1}{2} \left((\rho^0 | \rho) - 2\boldsymbol{\gamma}^T \mathbf{c} + \mathbf{c}^T \mathbf{V} \mathbf{c} \right) \quad (5.27)$$

Diese Gleichung enthält den Vektor $\boldsymbol{\gamma}$ und die *Coulomb-Metrik-Matrix* \mathbf{V} mit den Elementen γ_α bzw. $V_{\alpha\beta}$, die als Gittersummen von Dreizentren- bzw. Zweizentren-ERI definiert sind,

$$\gamma_\alpha = (\rho^0 | \sum_{\mathbf{L}} \chi_\alpha^{\mathbf{L}}) \quad (5.28)$$

$$V_{\alpha\beta} = (\chi_\alpha^0 | \sum_{\mathbf{L}} \chi_\beta^{\mathbf{L}}) \quad (5.29)$$

Zunächst wird die Gl. (5.12) in die in Gl. (5.27) eingesetzt,

$$D_{UC} = \frac{1}{2} \left((\rho^0 | \rho) - 2\boldsymbol{\gamma}^T (\mathbf{c}_\parallel + \mathbf{c}_\perp) + (\mathbf{c}_\parallel + \mathbf{c}_\perp)^T \mathbf{V} (\mathbf{c}_\parallel + \mathbf{c}_\perp) \right) \quad (5.30)$$

Hierbei repräsentieren die Komponenten \mathbf{c}_\parallel und \mathbf{c}_\perp die geladene bzw. ungeladene Ersatzdichte [vgl. Gln. (5.20) und (5.21)]. Damit ist der durch die Randbedingung (5.4) bekannte Beitrag der geladenen Ersatzdichte vom Beitrag der ladungslosen Ersatzdichte separiert. Die Verwendung der Elemente γ_α und $V_{\alpha\beta}$, die für geladene Hilfsfunktionen divergieren, wird durch die Einführung von Gittersummen verhindert, die ausschließlich ladungslose, projizierte Hilfsfunktionen [Gl. (5.25)] enthalten,

$$\mathbf{V}_\perp = \mathbf{P}_\perp \mathbf{V} \mathbf{P}_\perp = (\boldsymbol{\chi}_\perp^0 | \sum_{\mathbf{L}} (\boldsymbol{\chi}_\perp^{\mathbf{L}})^T) \quad (5.31)$$

$$\boldsymbol{\gamma}_\perp = \mathbf{P}_\perp \boldsymbol{\gamma} = (\rho^0 | \sum_{\mathbf{L}} \boldsymbol{\chi}_\perp^{\mathbf{L}}) \quad (5.32)$$

$$\boldsymbol{\eta}_\perp = \mathbf{P}_\perp \mathbf{V} \mathbf{c}_\parallel = (\tilde{\rho}_\parallel^0 | \sum_{\mathbf{L}} \boldsymbol{\chi}_\perp^{\mathbf{L}}) \quad (5.33)$$

Für die Einführung dieser Gittersummen werden in Gl. (5.30) die Terme nach geladener und ladungsloser Ersatzdichte unter Ausnutzung der Symmetrie $\mathbf{V} = \mathbf{V}^T$ geordnet,

$$D_{UC} = \frac{1}{2} \left((\rho^0 | \rho) - 2\boldsymbol{\gamma}^T \mathbf{c}_\parallel + \mathbf{c}_\parallel^T \mathbf{V} \mathbf{c}_\parallel - 2\boldsymbol{\gamma}_\perp^T \mathbf{c}_\perp + \mathbf{c}_\perp^T \mathbf{V} \mathbf{c}_\perp + 2\mathbf{c}_\parallel^T \mathbf{V} \mathbf{c}_\perp \right) \quad (5.34)$$

Anschließend wird die Projektionsmatrix \mathbf{P}_\perp mit Hilfe der Idempotenzgleichung,

$$\mathbf{c}_\perp = \mathbf{P}_\perp \mathbf{c}_\perp \quad (5.35)$$

in die Gl. (5.34) eingeführt,

$$D_{UC} = \frac{1}{2} \left((\rho^0 | \rho) - 2\boldsymbol{\gamma}^T \mathbf{c}_\parallel + \mathbf{c}_\parallel^T \mathbf{V} \mathbf{c}_\parallel - 2\boldsymbol{\gamma}_\perp^T \mathbf{P}_\perp \mathbf{c}_\perp + (\mathbf{P}_\perp \mathbf{c}_\perp)^T \mathbf{V} \mathbf{P}_\perp \mathbf{c}_\perp + 2\mathbf{c}_\parallel^T \mathbf{V} \mathbf{P}_\perp \mathbf{c}_\perp \right) \quad (5.36)$$

Unter Verwendung der Symmetrien $\mathbf{V} = \mathbf{V}^T$ und $\mathbf{P}_\perp = \mathbf{P}_\perp^T$ wird D_{UC} auf folgende Form gebracht:

$$D_{UC} = \frac{1}{2} \left((\rho^0 | \rho) - 2\boldsymbol{\gamma}^T \mathbf{c}_\parallel + \mathbf{c}_\parallel^T \mathbf{V} \mathbf{c}_\parallel - 2(\mathbf{P}_\perp \boldsymbol{\gamma})^T \mathbf{c}_\perp + \mathbf{c}_\perp^T \mathbf{P}_\perp \mathbf{V} \mathbf{P}_\perp \mathbf{c}_\perp + 2(\mathbf{P}_\perp \mathbf{V} \mathbf{c}_\parallel)^T \mathbf{c}_\perp \right) \quad (5.37)$$

Schließlich können die in den Gln. (5.31) bis (5.33) definierten Gittersummen in die vorangehende Gleichung substituiert werden,

$$D_{\text{UC}} = \frac{1}{2} \left((\rho^0 | \rho) - 2\boldsymbol{\gamma}^T \mathbf{c}_{\parallel} + \mathbf{c}_{\parallel}^T \mathbf{V} \mathbf{c}_{\parallel} - 2\boldsymbol{\gamma}_{\perp}^T \mathbf{c}_{\perp} + \mathbf{c}_{\perp}^T \mathbf{V}_{\perp} \mathbf{c}_{\perp} + 2\boldsymbol{\eta}_{\perp}^T \mathbf{c}_{\perp} \right) . \quad (5.38)$$

Die Variation von D_{UC} bezüglich aller Elemente von \mathbf{c}_{\perp} liefert für das Minimum von D_{UC} die Bedingung

$$\frac{dD_{\text{UC}}}{d\mathbf{c}_{\perp}} = \mathbf{0} = -\boldsymbol{\gamma}_{\perp}^T + \mathbf{c}_{\perp}^T \mathbf{V}_{\perp} + \boldsymbol{\eta}_{\perp}^T \quad (5.39)$$

$$\mathbf{V}_{\perp} \mathbf{c}_{\perp} = \boldsymbol{\gamma}_{\perp} - \boldsymbol{\eta}_{\perp} . \quad (5.40)$$

Dies ist die notwendige und hinreichende Bedingung für das Minimum von D_{UC} , da D_{UC} eine nach unten beschränkte, quadratische Form bezüglich der Variable \mathbf{c}_{\perp} hat. Die Gl. (5.40) ist ebenfalls für Moleküle gültig, wenn in den Gln. (5.31) bis (5.33) an Stelle der Gittersummen nur $\boldsymbol{\chi}_{\perp}^0$ verwendet wird. Dieser Abschnitt hat gezeigt, dass die divergierenden und konvergierenden Beiträge zu den Gittersummen separiert werden können, wenn die Ersatzdichte in einen geladenen und einen ladungslosen Teil zerlegt wird. Da nur die konvergierenden Gittersummen mit dem ladungslosen Teil der Ersatzdichte verbunden sind, kann dieser Teil der Ersatzdichte variationell bestimmt werden. Der geladene Teil der Ersatzdichte ist bereits bestimmt [Gl. (5.11)].

Das Lösen der Gl. (5.40) sollte am besten mit der effizienten und robusten Cholesky-Zerlegung⁸⁹ durchgeführt werden. Allerdings ist die Cholesky-Zerlegung nur auf Gleichungssysteme mit positiv-definiter Matrix anwendbar, d.h. die Eigenwerte der Matrix müssen alle größer als Null sein. Es lässt sich zeigen, dass alle Eigenwerte der Matrix \mathbf{V}_{\perp} [Gl. (5.31)] größer als Null sind, bis auf einen Eigenwert, der exakt Null ist. Zu diesem Nulleigenwert gehört der Eigenvektor \mathbf{n} [Gl. (5.10)]. Jedoch wird die Gl. (5.40) derart modifiziert, dass die Lösung \mathbf{c}_{\perp} sich nicht verändert, jedoch die Matrix positiv-definit wird. Dazu wird die linke Seite von Gl. (5.40) um $\mathbf{0} = \mathbf{P}_{\parallel} \mathbf{c}_{\perp}$ [Gln. (5.12) und (5.15)] ergänzt,

$$(\mathbf{V}_{\perp} + \mathbf{P}_{\parallel}) \mathbf{c}_{\perp} = \boldsymbol{\gamma}_{\perp} - \boldsymbol{\eta}_{\perp} . \quad (5.41)$$

Die kombinierte Matrix $\mathbf{V}_{\perp} + \mathbf{P}_{\parallel}$ ist positiv-definit, wobei der Eigenvektor \mathbf{n} zum Eigenwert Eins gehört. Demnach ist diese Matrix nach Cholesky zerlegbar und Gl. (5.41) effizient lösbar. Werden der geladene und der ladungslose Teil der Ersatzdichte vereinigt [Gln. (5.11) und (5.41)], so ergibt sich bei minimaler Coulomb-Abstoßung der Restdichte für die Ersatzdichte folgende Form:

$$\mathbf{c} = (\mathbf{V}_{\perp} + \mathbf{P}_{\parallel})^{-1} (\boldsymbol{\gamma}_{\perp} - \boldsymbol{\eta}_{\perp}) + \frac{N}{q} \mathbf{n} . \quad (5.42)$$

5.4. Coulomb-Matrix und Energie

Nachdem die Ersatzdichte $\tilde{\rho}^0$ bestimmt ist [Gln. (5.2) und (5.42)], werden die Elemente der Coulomb-Matrix $J_{\mu\nu}^L$ [Gl. (3.19)] und die Coulomb-Energie J [Gl. (3.24)] berechnet. Die Ersatzdichte wird verwendet, um die rechenintensiven Vierzentren-ERI durch ERI mit maximal drei Zentren zu ersetzen.

Ausgehend von Gl. (3.24) geschieht das für die Energie in der folgenden Weise:

$$J = \frac{1}{2}(\rho^0 - \rho_n^0 | \rho - \rho_n) \quad (3.24)$$

$$= \frac{1}{2}(\rho^0 - \tilde{\rho}^0 + \tilde{\rho}^0 - \rho_n^0 | \rho - \tilde{\rho} + \tilde{\rho} - \rho_n) \quad (5.43)$$

$$= \frac{1}{2}(\rho^0 - \tilde{\rho}^0 | \rho - \tilde{\rho}) + (\rho^0 - \tilde{\rho}^0 | \tilde{\rho} - \rho_n) + \frac{1}{2}(\tilde{\rho}^0 - \rho_n^0 | \tilde{\rho} - \rho_n) \quad (5.44)$$

Der erste Term entspricht D_{UC} aus Gl. (5.3). Da D_{UC} für die Ersatzdichte mit den Anpassungskoeffizienten aus Gl. (5.42) minimal ist, wird die Näherung

$$D_{UC} = \frac{1}{2}(\rho^0 - \tilde{\rho}^0 | \rho - \tilde{\rho}) \approx 0 \quad (5.45)$$

eingeführt, so dass Gl. (5.44) nach weiterer Umstellung in die folgende Form übergeht:

$$J = (\rho^0 | \tilde{\rho} - \rho_n) - \frac{1}{2}(\tilde{\rho}^0 + \rho_n^0 | \tilde{\rho} - \rho_n) \quad (5.46)$$

Der *RI-Fehler* ΔJ in der Coulomb-Energie J , die mit Gl. (5.46) berechnet wird, ist demnach

$$\Delta J = -D_{UC} \quad (5.47)$$

Im Gegensatz zu Gl. (3.24) beinhaltet die Coulomb-Energie J unter der Verwendung der RI-Methode [Gl. (5.46)] keine Vierzentren-ERI mehr. Die Coulomb-Matrixelemente sind dann definiert als

$$J_{\mu\nu}^{L'} = (\xi_\mu^0 \xi_\nu^{L'} | \tilde{\rho} - \rho_n) \quad (5.48)$$

Werden diese Matrixelemente mit den Dichtematrixelementen multipliziert und summiert, dann ergibt sich unter Verwendung von Gl. (3.7) die Gleichung

$$\sum_{\mu\nu} \sum_{L'} D_{\mu\nu}^{L'} J_{\mu\nu}^{L'} = (\rho^0 | \tilde{\rho} - \rho_n) \quad (5.49)$$

Damit lässt sich die Coulomb-Energie aus Gl. (5.46) umschreiben zu

$$J = \sum_{\mu\nu} \sum_{L'} D_{\mu\nu}^{L'} J_{\mu\nu}^{L'} - \frac{1}{2}(\tilde{\rho}^0 + \rho_n^0 | \tilde{\rho} - \rho_n) \quad (5.50)$$

5.5. Coulomb-Gittersummen

Die Coulomb-Wechselwirkung zwischen zwei lokalen Ladungsverteilungen klingt bei größer werdendem Abstand r mit $1/r$ ab. Diese *weitreichende* Wechselwirkung hat zur Folge, dass unter periodischen Randbedingungen die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Ladungsverteilungen des makroskopischen Kristalls und den Ladungsverteilungen in der Referenzzelle vollständig berechnet werden müssen. Daher beinhalten die Terme, die für eine Bestimmung der Ersatzdichte [Gln. (5.31) bis (5.33)] bzw. zur Berechnung der Coulomb-Matrix [Gl. (5.48)] und der Coulomb-Energie [Gl. (5.50)] notwendig sind, Coulomb-Integrale der allgemeinen Form

$$(\rho_1^0 | \sum_L \rho_2^L) = \iint \frac{\rho_1^0(\mathbf{r}) \sum_L \rho_2^L(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' = \int \rho_1^0(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (5.51)$$

mit einer *lokalen* Ladungsverteilung ρ_1^0 und einer *periodischen* Ladungsverteilung $\sum_{\mathbf{L}} \rho_2^{\mathbf{L}}$ sowie dem elektrostatischen Potential V ,

$$V(\mathbf{r}) = \int \sum_{\mathbf{L}} \frac{\rho_2^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad . \quad (5.52)$$

Zur Berechnung dieser Gittersummen müssen die Beiträge von Gittervektoren \mathbf{L} aufgrund der weitreichenden Coulomb-Wechselwirkung über einen weiten Bereich um die Referenzzelle aufsummiert werden. Das gelingt beispielsweise mit der Ewald-Methode¹⁷ oder der PCFMM.^{60,62,63,68} In dieser Arbeit wird die PCFMM für die Berechnung der Gittersummen angewendet. Der Verfasser dieser Arbeit hat diese Methode nicht entwickelt und einige wesentliche Teile, die zur Anwendung der Methode notwendig sind, einem bereits bestehenden Programmpaket (TURBOMOLE^{49,50}) entnommen. Daher werden die theoretischen Grundlagen der Methode gesondert im Anhang C vorgestellt. An dieser Stelle wird das allgemeine Vorgehen beschrieben.

Für die Berechnung mit der PCFMM wird die Gittersumme aus Gl. (5.51) in zwei Beiträge unterteilt, in einen Nahfeld- und einen Fernfeld-Beitrag (NF- und FF-Beitrag),⁶²

$$(\rho_1^0 | \sum_{\mathbf{L}} \rho_2^{\mathbf{L}}) = (\rho_1^0 | \sum_{\mathbf{L}}^{\text{NF}} \rho_2^{\mathbf{L}}) + (\rho_1^0 | \sum_{\mathbf{L}}^{\text{FF}} \rho_2^{\mathbf{L}}) \quad . \quad (5.53)$$

Ein Gittervektor \mathbf{L} gehört zum FF, wenn das Integral der Coulomb-Wechselwirkung zwischen ρ_1^0 und $\rho_2^{\mathbf{L}}$,

$$(\rho_1^0 | \rho_2^{\mathbf{L}}) = \iint \frac{\rho_1^0(\mathbf{r}) \rho_2^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad , \quad (5.54)$$

bis zur gewünschten Genauigkeit in Multipolen entwickelt werden kann.^{51,68} Andernfalls gehört der Gittervektor \mathbf{L} zum NF. Die NF-Beiträge in Gl. (5.53) werden mit direkten, analytischen Integrations-schemata bestimmt.^{38,98} Die FF-Beiträge werden mit der PCFMM berechnet, falls notwendig mit einer Korrektur der Dipolmomente^{56,61} (siehe Anhang C). Außerdem bedarf es bei der Einteilung in NF- und FF-Beiträge besonderer Vorsicht, da das elektrostatische Potential V [Gl. (5.52)], berechnet mit der PCFMM, sich vom intrinsischen Ewald-Potential V^{Ewald} im Allgemeinen um eine Konstante C^{NF} unterscheidet.^{54,62,151} Diese Potentialverschiebung hängt von der Form des vorgegebenen NF ab.^{55,63} Das hat für lokale Ladungsverteilungen ρ_1^0 mit der Nettoladung $Q \neq 0$ eine Änderung des Resultats der Gittersumme aus Gl. (5.51) bei verschiedener Wahl des NF zur Folge. Das lässt sich ausgehend von Gl. (5.51) zeigen mit

$$\int \rho_1^0(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \rho_1^0(\mathbf{r}) (V^{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) + C^{\text{NF}}) d\mathbf{r} = \int \rho_1^0(\mathbf{r}) V^{\text{Ewald}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + C^{\text{NF}} Q \quad . \quad (5.55)$$

Deshalb wird für die Berechnung der Gittersummen \mathbf{V}_{\perp} , \mathbf{g}_{\perp} und $\mathbf{\eta}_{\perp}$ [Gln. (5.31) bis (5.33)] bzw. J und $J_{\mu\nu}^{\text{L}}$ [Gln. (5.48) und (5.50)] ein gemeinsames NF verwendet.

Durch die Verwendung der RI-Methode müssen für den NF-Term,

$$(\tilde{\rho}^0 + \rho_n^0 | \sum_{\mathbf{L}}^{\text{NF}} (\tilde{\rho}^{\mathbf{L}} - \rho_n^{\mathbf{L}})) \quad , \quad (5.56)$$

der Gittersumme $(\tilde{\rho}^0 + \rho_n^0 | \tilde{\rho} - \rho_n)$ aus Gl. (5.50) formal Beiträge der Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Ersatzzellichten $\tilde{\rho}^{\mathbf{L}}$ und den Kernladungszellverteilungen $\rho_n^{\mathbf{L}}$ berechnet werden. Diese NF-

Beiträge heben sich gegenseitig vollständig auf. Dazu wird der Term (5.56) umgeschrieben zu

$$(\tilde{\rho}^0 | \sum_{\mathbf{L}}^{\text{NF}} \tilde{\rho}^{\mathbf{L}}) - (\tilde{\rho}^0 | \sum_{\mathbf{L}}^{\text{NF}} \rho_n^{\mathbf{L}}) + (\rho_n^0 | \sum_{\mathbf{L}}^{\text{NF}} \tilde{\rho}^{\mathbf{L}}) - (\rho_n^0 | \sum_{\mathbf{L}}^{\text{NF}} \rho_n^{\mathbf{L}}) \quad . \quad (5.57)$$

Der zweite und der dritte Term heben sich auf, wenn die Menge der Gittervektoren \mathbf{L} im NF inversi-onssymmetrisch ist. Diese Bedingung ist aufgrund von Gl. (C.23) erfüllt. Damit müssen im NF keine Coulomb-Wechselwirkung zwischen Ersatzdichte und Kernladungsverteilung bzw. keine ERI zwischen Hilfsfunktionen und Kernladungen berechnet werden.

Kapitel 6.

Austausch-Korrelationsterm

Im Kapitel 3 wurde bereits der Austausch-Korrelationsterm für die Energie und die Kohn-Sham-Matrix vorgestellt [Gln. (3.25) und (3.20)]. Die darin auftretenden Terme der Austausch-Korrelationsfunktion sind einer effizienten analytischen Integration schwer zugänglich. Deshalb wird der Austausch-Korrelationsterm numerisch integriert. In diesem Kapitel wird gezeigt, wie Standardverfahren für die numerische Integration in methodisch neuartiger Form eingesetzt werden, um molekulare und periodische Systeme gleichermaßen effizient zu behandeln. Dafür verwendet die Methode eine hierarchische Aufteilung des Raums und dessen Organisation auf verschiedenen Levels. Die wichtigste Neuerung besteht in der Durchführung von Teilintegrationen über mehrere Levels. Am Ende dieses Kapitels wird die vorgestellte Methode mit bereits bekannten Verfahren verglichen.

6.1. Numerische Integration

Die Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} [Gl. (3.25)] und die Elemente $X_{\mu\nu}^{L'}$ [Gl. (3.20)] aus der Austausch-Korrelationsmatrix \mathbf{X} werden numerisch integriert. Dafür wird ein Netz von Punkten \mathbf{r}_m (*Netzpunkte*) im Raum aufgespannt. Dadurch können die Integrale aus den Gln. (3.25) und (3.20) als Summen über Netzpunkte dargestellt werden, gemäß der Gl. (2.6) aus der Einführung,

$$\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_m w_m \cdot f(\mathbf{r}_m) \quad .$$

Jeder Summand ist dabei das Produkt zwischen dem Gewicht w_m und dem Wert des Integranden am Netzpunkt \mathbf{r}_m . Werden atomzentrierte Vielzentren-Netze verwendet, gehört jeder Netzpunkt \mathbf{r}_m zu einem Atom i . Für diesen Fall wird die Summe aus Gl. (2.6) über alle Atome i geführt,

$$\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_i \sum_{m \in i} w_m \cdot f(\mathbf{r}_m) \quad , \quad (6.1)$$

und die Gewichte w_m haben die Form, die in Gl. (2.7) definiert ist. Somit hat die Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} ausgehend von Gl. (3.25) die Form

$$E_{XC} = \sum_i \sum_{m \in i} w_m \cdot f(\rho^m, |\nabla \rho^m|^2) \quad (6.2)$$

mit $\rho^m \equiv \rho(\mathbf{r}_m)$. Für periodische Systeme durchläuft der Index i nur die Atome in der UC.^{70,127} Für Moleküle werden alle Atome i durchlaufen. Die Integrale der Elemente $X_{\mu\nu}^{L'}$ in der Austausch-Korrelationsmatrix [Gl. (3.20)] werden ebenfalls in Summen überführt,

$$X_{\mu\nu}^{L'} = \sum_i \sum_{m \in i} X_{\mu\nu}^{L',m} \quad (6.3)$$

mit den Beiträgen $X_{\mu\nu}^{\mathbf{L}',m}$ von den Netzknoten \mathbf{r}_m ,

$$X_{\mu\nu}^{\mathbf{L}',m} = w_m \sum_{\mathbf{L}} \hat{v}_{\text{XC}}[\xi_{\mu}^{\mathbf{L},m} \xi_{\nu}^{\mathbf{L}+\mathbf{L}',m}] \quad , \quad (6.4)$$

unter Verwendung der Gewichte w_m aus Gl. (2.7), des Austausch-Korrelationsoperators \hat{v}_{XC} und der Werte der Basisfunktionen, $\xi_{\mu}^{\mathbf{L},m}$ [Gl. (3.5)], auf den Netzknoten \mathbf{r}_m . Das Einfügen des Austausch-Korrelationsoperators für abgeschlossene Schalen [Gl. (3.15)] in die Gl. (6.4) ergibt

$$X_{\mu\nu}^{\mathbf{L}',m} = \sum_{\mathbf{L}} \left(\xi_{\mu}^{\mathbf{L},m} z_{\nu}^{\mathbf{L}+\mathbf{L}',m} + z_{\mu}^{\mathbf{L},m} \xi_{\nu}^{\mathbf{L}+\mathbf{L}',m} \right) \quad (6.5)$$

mit dem Potential

$$z_{\mu}^{\mathbf{L},m} = \frac{1}{2} F^m \xi_{\mu}^{\mathbf{L},m} + \sum_{\alpha} F_{\alpha}^m \xi_{\mu\alpha}^{\mathbf{L},m} \quad . \quad (6.6)$$

Hierbei stellen die $\xi_{\mu\alpha}^{\mathbf{L},m} = \partial \xi_{\mu}^{\mathbf{L},m} / \partial \alpha$ ($\alpha = x, y, z$) die Werte der Gradienten von Basisfunktionen auf den Netzknoten dar. Die Terme F^m und F_{α}^m sind definiert als

$$F^m = w_m \left. \frac{\partial f}{\partial \rho} \right|_{\mathbf{r}_m} \quad (6.7)$$

$$(F_x^m, F_y^m, F_z^m) = 2w_m \left. \frac{\partial f}{\partial (|\nabla \rho|^2)} (\nabla \rho)^T \right|_{\mathbf{r}_m} \quad . \quad (6.8)$$

Für den molekularen Fall werden aus den Gittersummen nur die Terme mit $\mathbf{L} = \mathbf{0}$ und in der Austausch-Korrelationsmatrix ausschließlich die Elemente $X_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$ der Vektoren $\mathbf{L}' = \mathbf{0}$ verwendet.

Die Berechnung der Austausch-Korrelationsenergie nach Gl. (6.2) und des Potentials nach Gl. (6.6) benötigt die Werte der Elektronendichte ρ und ihres Gradienten $\nabla \rho$ auf dem Netz. Die Elektronendichte ρ^m auf den Netzknoten \mathbf{r}_m ist als Linearkombination von Produkten zwischen Basisfunktionen definiert,

$$\rho^m = \sum_{\mu} \sum_{\nu} D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'-\mathbf{L}} \xi_{\mu}^{\mathbf{L},m} \xi_{\nu}^{\mathbf{L}',m} \quad (6.9)$$

mit den Dichtematrixelementen $D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'-\mathbf{L}}$ [Gl. (3.8)] ($\mathbf{L} = \mathbf{L}' = \mathbf{0}$ für Moleküle). Die partiellen Ableitungen von ρ nach den kartesischen Koordinaten $\alpha = x, y, z$ ergeben die Komponenten ρ_{α} des Gradienten $\nabla \rho$,

$$\rho_{\alpha}^m = \left. \frac{\partial \rho}{\partial \alpha} \right|_{\mathbf{r}_m} = \sum_{\mu} \sum_{\nu} D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'-\mathbf{L}} \left(\xi_{\mu}^{\mathbf{L},m} \xi_{\nu\alpha}^{\mathbf{L}',m} + \xi_{\mu\alpha}^{\mathbf{L},m} \xi_{\nu}^{\mathbf{L}',m} \right) \quad . \quad (6.10)$$

Aufgrund des lokalen Charakters der Basisfunktionen trägt nur eine begrenzte Zahl von ihnen zu jedem Netzknoten bei. Deshalb ist der Rechenaufwand pro Netzknoten unabhängig von der Größe des Systems und die Rechenzeit für den Austausch-Korrelationsterm skaliert linear mit der Gesamtzahl der Netzknoten, d.h. mit der Systemgröße. Darüber hinaus ist ein möglichst kleiner Vorfaktor [vgl. Gl. (2.8)] für eine effiziente Berechnung entscheidend. Deshalb wird das Verfahren in den nachfolgenden Abschnitten weiter optimiert.

6.2. Gruppierung von Netzknoten und Basisfunktionen

Die effiziente numerische Berechnung der Elektronendichte [Gl. (6.9)] und ihres Gradienten [Gl. (6.10)] auf dem Netz wird durch die Verwendung von Subroutinen für die hardware-optimierte Multiplikation

von Matrizes erreicht, die beispielsweise aus der BLAS-Bibliothek^{134,135} stammen. Die zur Anwendung dieser Subroutinen benötigten Matrizes werden durch die Gruppierung von Netzknoten und Basisfunktionen erhalten. Die Gruppierung erfolgt unter der Zuhilfenahme eines räumlichen, hierarchischen Aufteilungsschemas, dem sogenannten *Oktandenbaum* (*Octree*). Dafür wird zuerst eine kubische Box als *Ursprungsbox* des Octree definiert, die alle Netzknoten umschließt und an den kartesischen Axen ausgerichtet ist. Die Ursprungsbox ist zugleich die *Elterbox* des höchsten Levels und sie wird entlang jeder kartesischen Achse der Länge nach halbiert, so dass acht *Kindboxen* entstehen. Diese Kindboxen bilden das nächst tiefere Level des Octree und sind selbst Elterboxen, da sie wiederum in acht kleinere Kindboxen unterteilt werden. In dieser Weise wird der Raum in der Ursprungsbox immer weiter unterteilt bis mit der Aufteilung die optimale Rechengeschwindigkeit für die numerische Integration erreicht wird. Die so entstandene Boxenhierarchie heißt Octree.

Im nächsten Schritt werden die Netzknoten und Basisfunktionen in den Octree sortiert. Die Netzknoten werden mit Hilfe ihrer Koordinaten den Boxen des Baums zugewiesen. Das Einsortieren der lokalen Basisfunktionen in die Boxen berücksichtigt deren räumliche Ausdehnung. Dafür werden den Funktionen $\xi_\mu^{\mathbf{L}}$ [Gl. (3.5)] Ausdehnungssphären mit den Radien⁵¹

$$r_\mu = \max_{\kappa} \left(\sqrt{\frac{-\ln \varepsilon + 0.5 \cdot \ln \zeta_{\mu\kappa}}{\zeta_{\mu\kappa}}} \right) \quad (6.11)$$

zugewiesen, die wie die $\xi_\mu^{\mathbf{L}}$ selbst auf die Atompositionen $\mathbf{R}_\mu + \mathbf{L}$ zentriert sind. ε ist ein Genauigkeitsparameter.^[1] Beginnend auf dem höchsten Level wird jede Basisfunktion denjenigen Boxen eines Levels zugewiesen, die von der Ausdehnungssphäre dieser Basisfunktion vollständig eingeschlossen werden. Wenn eine Basisfunktion einer Box zugewiesen wird, dann werden ihre Kindboxen in allen darunter liegenden Levels für das Einsortieren dieser Basisfunktion nicht mehr berücksichtigt. Eine Box, der mindestens ein Netzknoten und eine Basisfunktion zugewiesen sind, wird als *besetzt* bezeichnet. Als *Stammboxen* werden besetzte Boxen bezeichnet, deren Elterboxen in den höheren Levels alle unbesetzt sind. Die Stammbox und ihre besetzten Kindboxen in allen tieferen Levels bilden einen *Zweig* des Octree. Die Boxen im Zweig werden nach Levels geordnet, beginnend mit dem höchsten Level (Abb. 6.1).

6.3. Numerische Integration mittels hierarchischer Gruppierung

Im vorangehenden Abschnitt wurden Netzknoten und Basisfunktionen mit Hilfe des Octree gruppiert, d.h. in dessen Boxen sortiert. In diesem Abschnitt werden die Algorithmen vorgestellt, die diese Gruppierung nutzen, um den Austausch-Korrelationsterm effizient zu berechnen. Dafür werden zunächst die Begriffe und Notationen eingeführt, die in der weiteren Methodenbeschreibung notwendig sind.

Für jede Box p des Octree werden die Werte $\xi_\mu^{\mathbf{L},m}$ der zu p gehörenden Basisfunktionen $\xi_\mu^{\mathbf{L}}$ auf den zu p gehörenden Netzknoten \mathbf{r}_m in einer $M_p \times K_p$ -Rechteckmatrix ξ^p angeordnet, wobei M_p die Zahl der Netzknoten und K_p die Zahl der Basisfunktionen in dieser Box sind. In gleicher Weise definiert ξ_α^p die Matrix der Werte $\xi_{\mu\alpha}^{\mathbf{L},m}$ für die α -Komponente ($\alpha = x, y, z$) des Gradienten der Basisfunktionen auf den Netzknoten in der Box p . Die $M_p \times K_q$ -Matrix $\xi^{p(q)}$ enthält die Werte $\xi_\mu^{\mathbf{L},m}$ der zur Box q gehörenden Basisfunktionen auf den Netzknoten, die in einer Kindbox p von q liegen. Die $K_p \times K_q$ -Matrizes \mathbf{D}^{pq} enthalten Teile der Dichtematrix. Sie werden aus den Elementen $D_{\mu\nu}^{\mathbf{L}-\mathbf{L}}$ [Gl. (3.8)] derjenigen Indizes μ, \mathbf{L} und ν, \mathbf{L}' gebildet, deren Basisfunktionen $\xi_\mu^{\mathbf{L}}$ bzw. $\xi_\nu^{\mathbf{L}'}$ den Boxen p bzw. q zugeordnet sind. Die $M_q \times K_q$ -Matrizes \mathbf{B}^q sind für jede Box q eines Zweigs definiert und werden zur Akkumulation der

^[1]Der Gebrauch von Sphären für die Ausdehnung von Basisfunktionen wird im Zusammenhang mit der numerischen Integration beispielsweise in Veröff. 125 erwähnt.

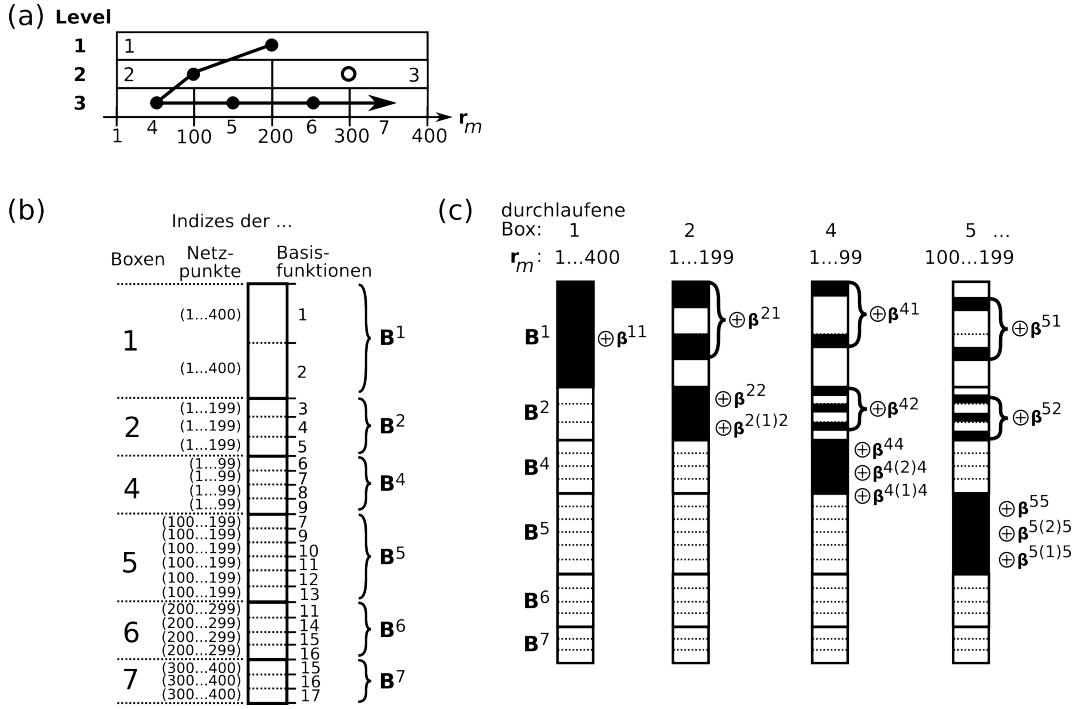


Abbildung 6.1.: Beispiel für die Zweigstruktur und deren Anwendung im Algorithmus 6.1. (a) Zweig von Boxen q im Binärbaum (Octree: 8 Kindboxen pro Elterbox). Jede Box enthält die Netzpunkte r_m . Box 3 ist unbesetzt. (b) Eindimensionales Feld für die Matrizes B^q . Die Indizes beziehen sich auf die den Boxen zugewiesenen Netzpunkte und Basisfunktionen. (c) Akkumulation (\oplus) der β^{pq} , $\beta^{p(q)p}$ auf den B^q , B^p in der Schleife (1) des Algorithmus 6.1. Für jede durchlaufene Box wird das in (b) definierte Feld dargestellt, wobei der auf den Netzpunkten r_m geänderte Inhalt als schwarzer Bereich markiert wird.

$M_p \times K_q$ -Matrizes

$$\beta^{pq} = \xi^p D^{pq} \quad (6.12)$$

verwendet, die für die Kindboxen p berechnet werden. Diese Akkumulation wird durch die Kurzschreibweise

$$B^q \leftarrow B^q \oplus \beta^{pq} \quad (6.13)$$

symbolisiert und wird wie folgt durchgeführt. Die Spalten der Matrizes B^q und β^{pq} gehören zu den gleichen K_q Basisfunktionen. Die Zeilen von B^q gehören zu den M_q Netzpunkten, die in der Box q liegen, während die Zeilen von β^{pq} zu den M_p Netzpunkten gehören, die in der Kindbox p von q liegen ($M_p \leq M_q$). Daher wird eine Matrix β^{pq} auf B^q akkumuliert, indem für alle Netzpunkte in β^{pq} jeweils die Zeile des Netzpunkts aus β^{pq} zur Zeile dieses Netzpunkts in B^q addiert wird. Ferner wird die Zeile zum Netzpunkt r_m in einer Matrix M als $\text{row}_m[M]$ bezeichnet. Der Algorithmus 6.1 zeigt unter Verwendung der vorgestellten Definitionen wie die Elektronendichte ρ und die Komponenten ρ_α ihres Gradienten $\nabla \rho$ auf den Netzpunkten eines einzelnen Zweigs berechnet werden. ρ und $\nabla \rho$ in verschiedenen Zweigen sind unabhängig voneinander.

Abb. 6.1 gibt ein Beispiel dafür wie die Matrizes B^p eines Zweigs in einem eindimensionalen Feld gespeichert werden. Anhand dieser Datenstruktur wird in Abb. 6.1 außerdem gezeigt, wie die Matrizes β^{pq} und $\beta^{p(q)p}$ in den Schritten (7) und (10) des Algorithmus 6.1 akkumuliert werden. Die Werte der

Elektronendichte und ihres Gradienten aus dem Algorithmus 6.1 werden dazu verwendet, die Austausch-Korrelationsenergie E_{XC} [Gl. (6.2)] sowie die Matrixelemente $X_{\mu\nu}^{L'}$ [Gln. (6.3) und (6.5)] zu berechnen, wie im Algorithmus 6.2 beschrieben. Durch die Substitution $\mathbf{L} + \mathbf{L}' \rightarrow \mathbf{L}'$ werden aus den Gln. (6.3) und (6.5) die Ausdrücke erhalten, die im Algorithmus 6.2 für die Matrixelemente verwendet werden:

$$X_{\mu\nu}^{L'-L} = \sum_i \sum_{m \in i} X_{\mu\nu}^{L'-L,m} \quad (6.14)$$

$$X_{\mu\nu}^{L'-L,m} = \sum_{\mathbf{L}'} \left(\xi_{\mu}^{L,m} z_{\nu}^{L',m} + z_{\mu}^{L,m} \xi_{\nu}^{L',m} \right) \quad (6.15)$$

Algorithmus 6.1: Berechne die Elektronendichte in einem Zweig

- (1) Für jede Box p des Zweigs:
 - (2) Initialisiere \mathbf{B}^p auf Null
 - (3) Berechne und speichere: ξ^p und ξ_{α}^p
 - (4) Für jede Box q mit $q = (p$ und allen Elterboxen von $p)$:
 - (5) Bilde \mathbf{D}^{pq}
 - (6) $\beta^{pq} = \xi^p \mathbf{D}^{pq}$
 - (7) $\mathbf{B}^q \leftarrow \mathbf{B}^q \oplus \beta^{pq}$
 - (8) Falls $q \neq p$:
 - (9) $\beta^{p(q)p} = \xi^{p(q)} (\mathbf{D}^{pq})^T$
 - (10) $\mathbf{B}^p \leftarrow \mathbf{B}^p \oplus \beta^{p(q)p}$
 - (11) Initialisiere ρ und ρ_{α} auf Null
 - (12) Für jede Box p des Zweigs:
 - (13) Für jedes \mathbf{r}_m in p :
 - (14) $\rho^m \leftarrow \rho^m + \text{row}_m[\mathbf{B}^p] \cdot (\text{row}_m[\xi^p])^T$
 - (15) $\rho_{\alpha}^m \leftarrow \rho_{\alpha}^m + 2 \cdot \text{row}_m[\mathbf{B}^p] \cdot (\text{row}_m[\xi_{\alpha}^p])^T$

Algorithmus 6.2: Berechne E_{XC} und die Matrixelemente $X_{\mu\nu}^{L'-L}$

- (1) Für jeden Zweig:
 - (2) Führe Algorithmus 6.1 aus (berechne und speichere: ξ^p , ξ_{α}^p , ρ , ρ_{α})
 - (3) Für jedes \mathbf{r}_m in der Stammbox:
 - (4) $E_{XC} \leftarrow E_{XC} + w_m \cdot f(\rho^m, |\nabla \rho^m|^2)$
 - (5) Berechne und speichere: F^m , F_x^m , F_y^m , F_z^m
 - (6) Für jede Box p des Zweigs:
 - (7) Für jedes ξ_{μ}^L und \mathbf{r}_m in p :
 - (8) Berechne und speichere: $z_{\mu}^{L,m}$
 - (9) Für jede Box q mit $q = (p$ und allen Elterboxen von $p)$:
 - (10) Für jedes ξ_{μ}^L in p und $\xi_{\nu}^{L'}$ in q :
 - (11) Für jedes \mathbf{r}_m in p :
 - (12) $X_{\mu\nu}^{L'-L} \leftarrow X_{\mu\nu}^{L'-L} + \xi_{\mu}^{L,m} z_{\nu}^{L',m} + z_{\mu}^{L,m} \xi_{\nu}^{L',m}$
 - (13) Wenn $q \neq p$: $X_{\nu\mu}^{L-L'} \leftarrow X_{\nu\mu}^{L-L'} + \xi_{\nu}^{L',m} z_{\mu}^{L,m} + z_{\nu}^{L',m} \xi_{\mu}^{L,m}$

6.4. Komprimierte Austausch-Korrelationsmatrix

Im Algorithmus 6.2 werden die Schalenblöcke (vgl. Abschnitt 4.2) der Austausch-Korrelationsmatrix nicht der Reihe nach vollständig berechnet. Das liegt an der numerischen Integration der Matrixelemente, deren Effizienz von der Gruppierung der Basisfunktionen und der Netzkunkte in Boxen abhängt. Damit die nach Algorithmus 6.2 berechneten Beiträge zur Austausch-Korrelationsmatrix direkt auf der komprimierten Form dieser Matrix akkumuliert werden können, wird die in Kapitel 4 vorgestellte Methode verwendet, welche einen Zugriff auf einzelne Schalenblöcke in beliebiger Reihenfolge ermöglicht. Dafür müssen jedoch die Basisfunktionen innerhalb der Boxen in Schalen gruppiert werden. Das wurde in den vorangehenden Abschnitten nicht explizit dargestellt, um eine einfache Darstellung zu gewährleisten. Die Reformulierung der numerischen Integration mit der Gruppierung von Basisfunktionen in Schalen wird nun vorgenommen.

Zunächst müssen an Stelle der einzelnen Basisfunktionen die Schalen $a\mathbf{L}$ in den Octree sortiert werden. Da alle Basisfunktionen $\xi_\mu^{\mathbf{L}}$ einer Schale $a\mathbf{L}$ eine gemeinsame Ausdehnungssphäre mit dem Radius $r_a = r_\mu$ [Gl. (6.11)] besitzen, kann das Einsortieren der Schale in die Boxen in der gleichen Weise vorgenommen werden, wie zuvor schon für die Basisfunktionen beschrieben wurde. Darüber hinaus ändert das schalenweise Einsortieren der Basisfunktionen im Vergleich zum Einsortieren einzelner Basisfunktionen nichts an der Verteilung der Basisfunktionen auf die Boxen. Daher bleiben die Matrizes im Algorithmus 6.1 unverändert. Auch die Berechnung der Matrizes ξ , ξ_α und \mathbf{D} erfolgt in der gleichen Weise wie zuvor, da für eine Box p mit den zugeordneten Schalen $a\mathbf{L}$ die zugeordneten Basisfunktionen unmittelbar bekannt sind.

Der wesentliche Unterschied und Vorteil, der aus dem Einsortieren der Schalen in den Octree hervorgeht, ist die Restrukturierung der Schleife (6) des Algorithmus 6.2, so dass die komprimierte Austausch-Korrelationsmatrix verwendet werden kann. Diese Modifikation der Schleife (6) wird im Algorithmus 6.3 dargestellt. Dabei werden Bezeichnungen verwendet, die in Kapitel 4 definiert sind.

In den Schritten (15) und (16) bzw. (29) und (30) des Algorithmus 6.3 kann der Fall eintreten, dass Schalenpaare im Boxenpaar p, q auftreten, die nicht zu den gerasterten Schalenpaaren und damit nicht zur komprimierten Matrix gehören. Das liegt daran, dass das Einsortieren von Schalen in den Octree nicht äquivalent zur Rasterung von Schalenpaaren ist (vgl. Kapitel 4). Falls in den Schritten (15) und (16) bzw. (29) und (30) ein Schalenpaar auftritt, das nicht in der komprimierten Matrix vorkommt, dann springen die Schleifen (12) und (13) bzw. (26) und (27) sofort zum nächsten Schalenpaar. Durch die Schritte (14) und (28) wird die *Symmetrie* der Austausch-Korrelationsmatrix (vgl. Gl. (3.21)),

$$X_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'-\mathbf{L}} = X_{\nu\mu}^{\mathbf{L}-\mathbf{L}'} \quad , \quad (6.16)$$

dazu genutzt, dass nur die Schalenblöcke mit $1.\text{Schalenindex} \geq 2.\text{Schalenindex}$ in der komprimierten Matrix gespeichert werden müssen. Allerdings wird, wie schon im Kapitel 4 erläutert, diese Symmetrie nicht auf Schalenblöcke mit $a=b$ angewendet. Das heißt, dass die Schalenblöcke mit $a=b$ die Matrixelemente für alle Kombinationen von Basisfunktionen aus den Schalen $a\mathbf{L}$ und $a\mathbf{L}'$ enthalten, sowohl für den Block $\mathbf{M}_{aa}^{\mathbf{L}'-\mathbf{L}}$ als auch für den Block $\mathbf{M}_{aa}^{\mathbf{L}-\mathbf{L}'}$.

6.5. Rasterung der Matrixelemente

Der Rechenaufwand in den Schritten (2), (3) und (6) des Algorithmus 6.2 ist unabhängig von der Systemgröße. Das Gleiche gilt für den Schritt (6) des Algorithmus 6.3. Dagegen skaliert die Zahl der Zweige linear mit der Systemgröße. Die Recheneffizienz wird durch die Anwendung optimierter Subroutinen für die Multiplikation der Produkte der Matrizes ξ und \mathbf{D} in den Schritten (6) und (9) des Algorithmus 6.1

Algorithmus 6.3: Reformulierung der Schleife (6) des Algorithmus 6.2. Berechne Matricelemente $X_{\mu\nu}^{L'-L}$ für die komprimierte Matrix \mathbf{X} . (Für Definitionen der Variablen siehe auch Kapitel 4.)

- (6) Für jede Box p des Zweigs:
 - (7) Für jede Schale $a\mathbf{L}$ in p :
 - (8) Für jedes $\xi_{\mu}^{\mathbf{L}}$ in $a\mathbf{L}$:
 - (9) Für jedes \mathbf{r}_m in p :
 - (10) Berechne und speichere: $z_{\mu}^{\mathbf{L},m}$
 - (11) Für jede Box q mit $q = (p \text{ und allen Elterboxen von } p)$:
 - (12) Für jede Schale $a\mathbf{L}$ in p :
 - (13) Für jede Schale in $b\mathbf{L}'$ in q :
 - (14) Wenn $a \geq b$:
 - (15) Hole Identifikationsnummer indx1 für $\mathbf{L}' - \mathbf{L}$, falls vorhanden
 - (16) Hole Startindex istart des Schalenblocks
 - (17) $\mathbf{X}_{ab}^{L'-L}(1:\text{nblock}) = 0$
 - (18) Zähler $\text{ijbf} = 0$
 - (19) Für jedes $\xi_{\mu}^{\mathbf{L}}$ in $a\mathbf{L}$:
 - (20) Für jedes $\xi_{\nu}^{\mathbf{L}'}$ in $b\mathbf{L}$:
 - (21) $\text{ijbf} \leftarrow \text{ijbf} + 1$
 - (22) Für jedes \mathbf{r}_m in p :
 - (23) $\mathbf{X}_{ab}^{L'-L}(\text{ijbf}) \leftarrow \mathbf{X}_{ab}^{L'-L}(\text{ijbf}) + \xi_{\mu}^{\mathbf{L},m} z_{\nu}^{\mathbf{L}',m} + z_{\mu}^{\mathbf{L},m} \xi_{\nu}^{\mathbf{L}',m}$
 - (24) $\mathbf{X}(\text{istart}:\text{istart}+\text{nblock}) \leftarrow \mathbf{X}(\text{istart}:\text{istart}+\text{nblock}) + \mathbf{X}_{ab}^{L'-L}(1:\text{nblock})$
 - (25) Wenn $q \neq p$:
 - (26) Für jede Schale in $b\mathbf{L}'$ in q :
 - (27) Für jede Schale $a\mathbf{L}$ in p :
 - (28) Wenn $b \geq a$:
 - (29) Hole Identifikationsnummer indx1 für $\mathbf{L} - \mathbf{L}'$, falls vorhanden
 - (30) Hole Startindex istart des Schalenblocks
 - (31) $\mathbf{X}_{ba}^{L-L'}(1:\text{nblock}) = 0$
 - (32) Zähler $\text{ijbf} = 0$
 - (33) Für jedes $\xi_{\nu}^{\mathbf{L}'}$ in $b\mathbf{L}'$:
 - (34) Für jedes $\xi_{\mu}^{\mathbf{L}}$ in $a\mathbf{L}$:
 - (35) $\text{ijbf} \leftarrow \text{ijbf} + 1$
 - (36) Für jedes \mathbf{r}_m in p :
 - (37) $\mathbf{X}_{ba}^{L-L'}(\text{ijbf}) \leftarrow \mathbf{X}_{ba}^{L-L'}(\text{ijbf}) + z_{\mu}^{\mathbf{L},m} \xi_{\nu}^{\mathbf{L}',m} + \xi_{\mu}^{\mathbf{L},m} z_{\nu}^{\mathbf{L}',m}$
 - (38) $\mathbf{X}(\text{istart}:\text{istart}+\text{nblock}) \leftarrow \mathbf{X}(\text{istart}:\text{istart}+\text{nblock}) + \mathbf{X}_{ba}^{L-L'}(1:\text{nblock})$

erreicht. Dadurch wird der Algorithmus 6.1 so effizient, dass die Berechnung der Matricelemente in den Schritten (12) und (13) des Algorithmus 6.2 bzw. (23) und (37) des Algorithmus 6.3 der zeitbestimmende Schritt sein kann. Um den Rechenaufwand dieser Schritte zu verringern, wird eine Rasterung der Elemente $X_{\mu\nu}^{L'-L}$ in zwei Stufen durchgeführt. Das wird im Folgenden mit Bezug auf den Algorithmus 6.3

erklärt. Auf der ersten Stufe wird innerhalb der Schleife (11) des Algorithmus 6.3 eine obere Schranke $X^{\max(pq)}$ für die Beiträge $X_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'-\mathbf{L},m}$ von einem Boxenpaar p, q gesetzt mit

$$X^{\max(pq)} = \xi^{\max(p)} z^{\max(q)} + z^{\max(p)} \xi^{\max(q)} \quad . \quad (6.17)$$

Die Maximalwerte aller Basisfunktionen, $\xi^{\max(s)}$, und Potentiale, $z^{\max(s)}$, in den Boxen $s = p, q$ sind definiert durch

$$\xi^{\max(s)} = \max_{\{\mathbf{r}_m, \mu, \mathbf{L}\} \in s} \left(\xi_{\mu}^{\mathbf{L},m} \right) \quad (6.18)$$

$$z^{\max(s)} = \max_{\{\mathbf{r}_m, \mu, \mathbf{L}\} \in s} \left(z_{\mu}^{\mathbf{L},m} \right) \quad . \quad (6.19)$$

Alle Beiträge $X_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'-\mathbf{L},m}$ vom Boxpaar p, q werden vernachlässigt, wenn die obere Schranke $b = X^{\max(pq)}$ der folgenden Ungleichung genügt:

$$b \cdot M_p < \tau \quad (6.20)$$

mit dem Schwellwert τ . Falls die Ungleichung nicht erfüllt ist, wird die zweite Stufe der Rasterung angewendet. Dafür wird eine obere Schranke $X^{\max(a\mathbf{L},p;b\mathbf{L}',q)}$ für die Beiträge $X_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'-\mathbf{L},m}$ jedes Schalenpaars $a\mathbf{L}, b\mathbf{L}'$ innerhalb des Boxenpaars p, q bestimmt mit

$$X^{\max(a\mathbf{L},p;b\mathbf{L}',q)} = \xi^{\max(a\mathbf{L},p)} z^{\max(b\mathbf{L}',q)} + z^{\max(a\mathbf{L},p)} \xi^{\max(b\mathbf{L}',q)} \quad , \quad (6.21)$$

wobei die Maximalwerte $\xi^{\max(c\mathbf{L}'',s)}$ und $z^{\max(c\mathbf{L}'',s)}$ von Basisfunktionen und Potentialen in der Schale $c\mathbf{L}''$ der Box s definiert sind als

$$\xi^{\max(c\mathbf{L}'',s)} = \max_{\{\mathbf{r}_m, \mu\} \in \{c\mathbf{L}'',s\}} \left(\xi_{\mu}^{\mathbf{L},m} \right) \quad (6.22)$$

$$z^{\max(c\mathbf{L}'',s)} = \max_{\{\mathbf{r}_m, \mu\} \in \{c\mathbf{L}'',s\}} \left(z_{\mu}^{\mathbf{L},m} \right) \quad . \quad (6.23)$$

Wenn die obere Schranke $b = X^{\max(a\mathbf{L},p;b\mathbf{L}',q)}$ der Gl. (6.20) genügt, dann werden alle Beiträge $X_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'-\mathbf{L},m}$ des Schalenpaars $a\mathbf{L}, b\mathbf{L}'$ für das Boxenpaar p, q vernachlässigt.

6.6. Vergleich mit bestehenden Methoden

Die Idee, hierarchische Strukturen wie den Octree für numerische Integrationsverfahren in der DFT zu nutzen, ist nicht neu und wurde bereits von anderen Wissenschaftlern erforscht. Daher werden an dieser Stelle die Unterschiede der neuen Methode zu den bereits veröffentlichten Verfahren hervorgehoben. Beispielsweise untersuchten HAVU *et al.*¹³⁶ die Verwendung von verschiedenen hierarchischen Strukturen, unter anderem auch den Octree, in der numerischen Integration für molekulare und periodische Systeme. In dem von ihnen vorgestellten Verfahren werden die verschiedenen Levels einer Baumstruktur dazu verwendet, die geeigneten Boxgrößen für die verschiedenen Raumsegmente auszuwählen, abhängig von der Verteilung der Netzkpunkte und Basisfunktionen über den Raum. Hierbei dürfen die selektierten Boxen jedoch nicht räumlich überlappen, so dass sie für die numerische Berechnung der Integrale als ein Level zusammengefügt werden können. Im Gegensatz dazu, verwendet die neue Methode des Verfassers sich räumlich überlappende Boxen unterschiedlicher Größe auf verschiedenen Octree-Levels. Die Boxenüberlappung ist äußerst wichtig für die Effizienz der numerischen Integration. Das wird durch zwei, sich überlappende, lokale Basisfunktionen, die sehr verschiedene räumliche Ausdehnungen auf-

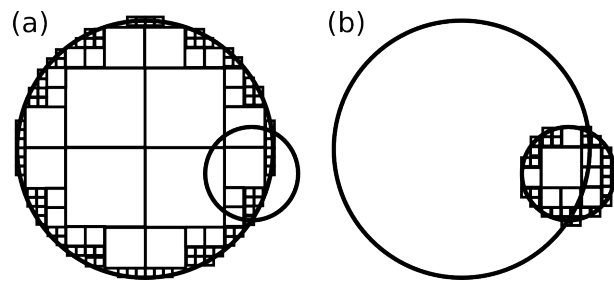


Abbildung 6.2.: Schematische Darstellung von zwei überlappenden Basisfunktionen mit verschiedenen räumlichen Ausdehnungen (als Kreise dargestellt), die in die Levels des Octree einsortiert sind ((a) bzw. (b), wobei die Boxen des Octree als Quadrate dargestellt sind). Die Integration der diffusen Funktion verwendet andere Boxen als die Integration der kompakten Funktion. Das erfordert überlappende Sätze von Boxen, die im gemeinsamen Raumsegment auf verschiedenen Levels des Octree verteilt sind.

weisen, in der Abb. 6.2 illustriert. Für jede dargestellte Funktion befinden sich die größeren Boxen in der Nähe des Zentrums der Funktion, während die Boxen zum Funktionsrand hin immer kleiner werden. Da die beiden Basisfunktionen sich überlappen, ist die numerische Integration nur dann effizient durchführbar, wenn unterschiedlich große Boxen im gemeinsamen Raumsegment verwendet werden, so wie in der Methode des Verfassers. Wenn nur eine Box für jedes Raumsegment selektiert würde, wie in der Methode von HAVU *et al.*, dann dürfte diese Box nicht optimal für die effiziente Berechnung der Beiträge von beiden Basisfunktionen sein. In einem anderen Ansatz verwendet CHALLACOMBE¹¹⁰ eine Baumstruktur zur Konstruktion adaptiver kartesischer Integrationsnetze. Dagegen ist die in dieser Arbeit entwickelte Methode allgemeiner anwendbar, weil mit ihr Berechnungen unter Verwendung beliebiger Integrationsnetze und verschiedener Typen von lokalen Basisfunktionen durchgeführt werden können. Das vereinfacht die Implementierung dieser Methode in bereits bestehenden DFT-Programmen.

Kapitel 7.

Rechnungen und Resultate

Dieses Kapitel stellt die Resultate der Berechnungen vor, die auf der Grundlage der in den vorangehenden Kapiteln besprochenen Theorie durchgeführt werden. In Analogie zur Aufteilung des theoretischen Teils ist dieses Kapitel in verschiedene Themen untergliedert. Diese Themen umfassen Aspekte wie Speicherbedarf und Zugriffszeit bei der Verwendung von komprimierten Matrizes sowie Genauigkeit und Rechenzeit für den Coulomb- und den Austausch-Korrelationsterm. Abschließend werden die Resultate von SCF-Rechnungen diskutiert, die die neuentwickelten Methoden verwenden. Ganz im Sinne des Schwerpunkts dieser Arbeit, d.h. der Methodenentwicklung, dienen die vorgestellten Resultate vorrangig der Aufgabe, die neuen Methoden hinsichtlich ihrer Genauigkeit und Effizienz zu bewerten.

Für die Berechnungen wurden die Methoden als Programm implementiert, das Bestandteil des TURBOMOLE-Programmpakets^{49,50} ist. Das Programm ermöglicht die Berechnung der Grundzustands-Elektronendichte und -Energie von chemischen Systemen mit geschlossenen Schalen. Unter periodischen Randbedingungen werden die Berechnungen ausschließlich am Γ -Punkt durchgeführt. Die dafür verwendete SCF-Prozedur erreicht in vielen Fällen nach wenigen SCF-Schritten eine selbstkonsistente Elektronendichte, da die DIIS angewendet wird (siehe Abschnitt 3.2). Damit können einzelne Punkte (*single point*-Energien) auf der Energiehyperfläche berechnet werden. Ein Verfahren zur Strukturoptimierung und insbesondere die analytischen ersten Ableitungen der Energie nach den Atompositionen sind nicht implementiert. Das Programm wurde mit dem Portland Group Fortran 95 Compiler der Version 8.0 kompiliert und die Berechnungen wurden auf einem einzelnen Hauptprozessor (*central processing unit*, CPU) der Reihe Quad-Core AMD Opteron™ Processor 2354, 2211.377 MHz, 512 KB Cache-Größe auf dem SUSE Linux-Betriebssystem mit der Kernel-Version 2.6.16 durchgeführt. Für alle durchgeführten Berechnungen wird die gleiche, universelle Hilfsbasis¹⁵² verwendet, die als *universal*-Hilfsbasis Bestandteil der TURBOMOLE-Basisatzbibliothek ist. Außerdem werden die Genauigkeitsparameter bzw. Schwellwerte denstol (siehe Abschnitt 4.1), ϵ [Gl. (6.11)] und τ [Gl. (6.20)] auf den gemeinsamen Wert 10^{-9} in atomaren Einheiten gesetzt.

Um die Genauigkeit der Ergebnisse zu bestimmen, die mit dem RI-DFT-Programm des Verfassers erhalten werden, wird mit den Referenzdaten verglichen, die aus der Anwendung von zwei bereits bestehenden, zuverlässigen Programmpaketen hervorgehen. Dabei handelt es sich um GAUSSIAN⁴¹ und TURBOMOLE.^{49,50} Während das DFT-Programm von GAUSSIAN keine RI-Methode verwendet, ist in TURBOMOLE eine RI-DFT-Methode für molekulare Systeme implementiert.⁷⁷ Diese herkömmliche RI-Methode von TURBOMOLE verwendet in den durchgeführten Berechnungen die gleiche Hilfsbasis wie die neue RI-Methode (siehe oben).

7.1. Komprimierte Matrizes: Speicherbedarf und Zugriffszeit

7.1.1. Durchgeführte Berechnungen

In Kapitel 4 wird darauf hingewiesen, dass die Dichte-, die Überlappungs- und die Kohn-Sham-Matrix für periodische Systeme nicht in vollem Umfang gespeichert werden können. Da jedoch die Überlap-

pungs- und die Kohn-Sham-Matrix nur dünn besetzt sind, können diese Matrizes in komprimierter Form gespeichert werden. Für Dichtefunktionalrechnungen ohne Fock-Austausch kann ebenfalls die Dichtematrix in dieser Weise komprimiert werden. In Kapitel 4 wird außerdem eine Methode vorgestellt, die die Matrizes komprimiert und den Zugriff auf deren Matricelemente ermöglicht. Für diese Methode werden Speicherbedarf und Zugriffszeit an einer Serie von α -Quarz-Modellen untersucht.

Für jedes Modell wird sowohl der Speicherbedarf der Indexfelder, deren Länge linear mit der Systemgröße zunimmt, als auch der Speicherbedarf des Felds der komprimierten Matrix ermittelt. Der Speicherbedarf wird mit den Dimensionen der Felder und dem Speicherbedarf für ein Feldelement berechnet. Ein Element benötigt 4 Byte in Indexfeldern (ganze Zahlen) und 8 Byte in der komprimierten Matrix (reelle Zahlen mit *doppelter Maschinengenauigkeit*). Für die Umrechnung von Speicher gilt

$$1024^2 \text{Byte} = 1 \text{MB} \quad . \quad (7.1)$$

Die folgenden Indexfelder und ihre Dimensionen werden bei der Berechnung des Speicherbedarfs berücksichtigt (vgl. Abschnitt 4.3):

$$\begin{aligned} & \text{ashells}(1:\text{nijl}) \\ & \text{bshells}(1:\text{nijl}) \\ & \text{ijklatt}(1:3, 1:\text{nijl}) \\ & \text{nbfs}(1:\text{nshells}) \\ & \text{irow}(1:\text{nltt}*\text{nshells}+1) \\ & \text{ioffblock}(1:\text{nijl}) \quad . \end{aligned} \quad (7.2)$$

Damit ergibt sich die Formel zur Berechnung des Gesamtspeicherbedarfs der Indexfelder als

$$\text{Mem}(\text{Indices}) = (6*\text{nijl} + \text{nshells}*(\text{nltt}+1) + 1) * 4 \text{ Byte} \quad . \quad (7.3)$$

Der Speicherbedarf für eine komprimierte Matrix der Länge nmat wird berechnet mit

$$\text{Mem}(\text{komp. Mat.}) = \text{nmat} * 8 \text{ Byte} \quad . \quad (7.4)$$

Im Vergleich dazu müssten ohne Komprimierung und ohne Symmetrienausnutzung für die *volle* Matrix mindestens nltt quadratische Blöcke gespeichert werden, d.h. ein Block für jeden Gittervektor \mathbf{L}' , der in der Menge gerasterter Schalenpaare $a\mathbf{0}$, $b\mathbf{L}'$ auftritt. Damit würde der Speicherbedarf für die volle Matrix

$$\text{Mem}(\text{volle Mat.}) = \text{nltt} * \text{nbfs} * \text{nbfs} * 8 \text{ Byte} \quad (7.5)$$

betragen mit der Anzahl nbfs von Basisfunktionen in der Referenzzelle, ξ_μ^0 [Gl. (3.5)]. nbfs kann unmittelbar aus dem schon definierten Feld nbfs (siehe Algorithmus 4.1) erhalten werden:

$$\text{nbfs} = \sum_{\text{ish}=1}^{\text{nshells}} \text{nbfs}(\text{ish}) \quad . \quad (7.6)$$

Zusätzlich wird die Zugriffszeit auf die Elemente in der komprimierten Matrix untersucht. Da der Zugriff auf ein einzelnes Matricelement sehr schnell erfolgt, muss die Zeit für eine große Zahl von Zugriffen gemessen werden. Außerdem hängt die Zugriffszeit auf ein Element von dessen Position in der Matrix ab, da die Elemente über eine binäre Suche gefunden werden. Aus diesem Grund wird die Gesamtzugriffszeit t_{500} für 500 *Durchläufe* gemessen, wobei in einem Durchlauf auf jeden Schalenblock $\mathbf{M}_{ab}^{\mathbf{L}'}$ der komprimierten Matrix (siehe Abschnitt 4.2) einmal zugegriffen wird (ohne *direkten Zugriff*, siehe

Abschnitt 4.5). Für die Berechnungen wird eine Doppel- ζ -Valenzsplitbasis mit Polarisationsfunktionen (*double zeta valence split basis with polarization functions*, DZVP) verwendet.¹⁵³

7.1.2. Strukturmodelle

Für die Untersuchung wird eine Serie von α -Quarz-Modellen mit drei periodischen Raumrichtungen (3D) verwendet. Die Serie besteht aus der UC von α -Quarz und dessen $n \times n \times n$ -Superzellen mit $n = 2, 3, 4$. Die verwendete UC von α -Quarz ist im Anhang D definiert.

7.1.3. Ergebnisse und Auswertung

Die Dimensionen der Indexfelder und der komprimierten Matrix, der nach den Gln. (7.3), (7.4) und (7.5) resultierende Speicherbedarf sowie die Gesamtzugriffszeit t_{500} sind in Tab. 7.1 enthalten.

Tabelle 7.1.: Dimensionen, Speicherbedarf und Zugriffszeit für eine Serie von $n \times n \times n$ -Superzellen von α -Quarz.

| n | 1 | 2 | 3 | 4 |
|--------------------|--------|--------|---------|---------|
| nbf | 147 | 1176 | 3969 | 9408 |
| nltt | 152 | 58 | 29 | 27 |
| nshells | 60 | 480 | 1620 | 3840 |
| nijl | 21522 | 189076 | 668979 | 1644098 |
| nmat | 110985 | 976562 | 3462804 | 8565017 |
| Mem(Indexes)/MB | 0.5 | 4.4 | 15.5 | 38.0 |
| Mem(komp. Mat.)/MB | 0.8 | 7.5 | 26.4 | 65.3 |
| Mem(volle Mat.)/MB | 25.1 | 612.0 | 3485.4 | 18232.6 |
| t_{500} [sec] | 1 | 13 | 48 | 118 |

Die Zahl nbf ist ein Maß für die Größe der Systeme. Das Skalierungsverhalten von Speicher und Zugriffszeit mit nbf ist in Abb. 7.1 dargestellt. Der Speicherbedarf der Indexfelder und der komprimierten Matrix nimmt linear mit der Systemgröße zu. Die volle Matrix besteht aus nltt quadratischen Blöcken. In jedem Block steigt die Zahl der Elemente quadratisch mit nbf. Damit wäre eine quadratische Skalierung mit der Systemgröße zu erwarten. Jedoch nimmt die Zahl nltt der Blöcke mit steigendem nbf ab. Deshalb wird für den Speicherbedarf der vollen Matrix das Skalierungsverhalten $O(N_{\text{sys}}^{1.6})$ mit zunehmender Systemgröße beobachtet. Für besonders große Systeme erreicht nltt einen Minimalwert zwischen 1 und 27, abhängig von der chemischen Struktur, und es ist zu erwarten, dass dann der Speicherbedarf der vollen Matrix quadratisch skaliert. Dieser Minimalwert ist in Tab. 7.1 vermutlich bei $n = 4$ erreicht. Das würde auch erklären, warum der Speicher für die volle Matrix dieses Systems bereits oberhalb der Regressionsgeraden liegt (Abb. 7.1). Die Zugriffszeit t_{500} nimmt linear mit der Systemgröße zu. Damit ist die Zugriffszeit auf ein Matricelement unabhängig von der Systemgröße. Die Resultate stimmen mit den Erwartungen aus dem Kapitel 4 überein.

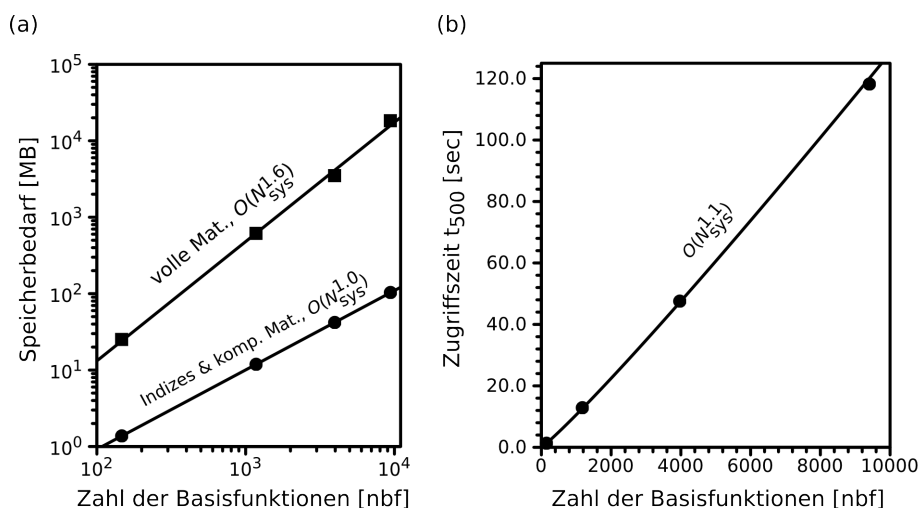


Abbildung 7.1.: (a) Speicherbedarf für Indexfelder und Matrizes sowie (b) Zugriffszeiten auf die komprimierte Matrix.

7.2. Coulomb-Term: Genauigkeit und Rechenzeit

7.2.1. Durchgeführte Berechnungen

In Kapitel 5 wurde eine RI-Methode zur Berechnung des Coulomb-Terms vorgestellt. Zur Ermittlung ihrer Genauigkeit werden die Coulomb-Energien verschiedener molekularer und periodischer Systeme mit dieser Methode und bereits etablierten Programmen berechnet und untereinander verglichen. Für jedes System werden SCF-Rechnungen mit dem GAUSSIAN-Programmpaket ohne RI-Näherung durchgeführt. Die dabei berechneten Coulomb-Energien sind die Referenzwerte. Die Elektronendichten aus den SCF-Rechnungen werden dann zur Berechnung der Coulomb-Energien mit den RI-Methoden verwendet [Gl. (5.46)]. Dafür wird für alle Systeme die in Kapitel 5 vorgestellte RI-Methode eingesetzt. Zusätzlich wird die RI-Methode,⁷⁷ die im TURBOMOLE-Programmpaket verfügbar ist, auf die molekularen Systeme angewendet. Diese RI-Methode macht keinen Gebrauch von der Ladungsrandbedingung aus Gl. (5.4), wohingegen die neuentwickelte RI-Methode aus Kapitel 5 diese Randbedingung verwendet. Die Differenzen zwischen den Coulomb-Energien einer RI-Methode und den Referenzwerten ergeben die RI-Fehler ΔJ [Gl. (5.47)], die mit der Zahl N_{at} der Atome im Molekül bzw. in der UC linear zunehmen. Damit die RI-Fehler verschiedener Systeme vergleichbar sind, wird der RI-Fehler pro Atom definiert,

$$\Delta J_{\text{at}} = \Delta J / N_{\text{at}} \quad . \quad (7.7)$$

Die Strukturmodelle für diese Berechnungen werden zum Testsatz A zusammengefasst. Die SCF-Rechnungen verwenden das Austausch-Korrelationsfunktional B-LYP.^{104,105} Die Molekülorbitale werden in Basisfunktionen eines DZVP-Basissatzes¹⁵³ entwickelt.

Außerdem wird für die neue RI-Methode das Skalierungsverhalten der CPU-Zeit t_{Cou} mit zunehmender Systemgröße bestimmt. Dabei ist t_{Cou} die CPU-Zeit, die in einem SCF-Schritt für die Berechnung von Ersatzdichte [Gl. (5.42)], Coulomb-Energie und -Matrix [Gln. (5.50) und (5.48)] benötigt wird. Dafür werden die CPU-Zeiten während der Durchführung von Berechnungen an einer Reihe von systematisch vergrößerten Strukturmodellen gemessen. Diese Strukturmodelle sind zusammengefasst zum Testsatz B. Dabei wird ebenfalls der DZVP-Basissatz aus den Rechnungen mit Testsatz A verwendet, jedoch mit der Ausnahme, dass für die Wasserstoff-Atome die p-Schale entfernt wird.

7.2.2. Strukturmodelle

Es werden zwei Testsätze, A und B, von Strukturmodellen verwendet. Der Testsatz A umfasst molekulare und periodische Systeme mit starken ionischen bis hin zu kovalenten Bindungen. Die Systeme sind in Tab. 7.2 zusammengefasst und ihre Strukturdaten sind im Anhang D gegeben.

Tabelle 7.2.: Zusammensetzungen der Strukturmodelle aus Testsatz A. Die Zusammensetzung bezieht sich auf das Gesamtsystem (0D) bzw. auf die UC (1D bis 3D). Für die 3D-Systeme sind die internationalen Raumgruppensymbole gegeben.

| Modelltyp | Periodizität | | | |
|-----------------|--|-------------------------------------|--|---|
| | 0D | 1D | 2D | 3D |
| Natriumchlorid | Na_4Cl_4 | Na_4Cl_4 | Na_4Cl_4 | Na_4Cl_4 ($Fm\bar{3}m$, Halit) |
| Vanadium(V)oxid | V_4O_{10} | V_4O_{10} | V_4O_{10} | V_4O_{10} ($Pmmn$) |
| Siliziumoxide | H_4SiO_4 | $(\text{SiO}(\text{OH})_2)_2$ | $(\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2)_2$ | $(\text{SiO}_2)_3$ ($P3_121$, α -Quarz) |
| Borsäure | H_3BO_3 | $(\text{H}_3\text{BO}_3)_2$ | $(\text{H}_3\text{BO}_3)_2$ | $(\text{H}_3\text{BO}_3)_4$ ($P\bar{1}$) |
| Harnstoff | $(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2$ | $(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2$ | $(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2$ | $(\text{OC}(\text{NH}_2)_2)_2$ ($P\bar{4}2_1m$) |
| Ethanol | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ | $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ (Pc) |
| Kohlenstoffe | $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (Adamantan) | C_{20} (Nanoröhre) | C_8H_8 | C_8 ($Fd\bar{3}m$, Diamant) |

Der Testsatz B besteht aus zwei Reihen von Strukturmodellen für Schichten aus Borsäuremolekülen. Die erste Reihe besteht aus 2D-Modellen für eine einzelne Schicht aus Borsäuremolekülen. Diese Modelle stellen $m \times n$ -Superzellen dar, die aus der 2D-UC von Borsäure aus dem Testsatz A hervorgehen. Dafür wird diese UC m -mal entlang Zellvektor **a** und n -mal entlang Zellvektor **b** wiederholt. Folgende Kombinationen von m und n werden für den Testsatz B verwendet:

$$\begin{array}{rcccccccc} m & 1 & 2 & 2 & 3 & 3 & 4 & 4 & 5 & 5 \\ n & 1 & 1 & 2 & 2 & 3 & 3 & 4 & 4 & 5. \end{array}$$

Die zweite Modellreihe vom Testsatz B besteht aus 3D-Modellen, die durch die Erweiterung der Superzellen der 2D-Modelle um eine dritte periodische Richtung erhalten werden. Dafür werden für diese Zellen die Zellparameter c , α und β definiert, die die gleichen Werte wie die 3D-UC des Borsäuremodells aus Testsatz A haben (siehe Anhang D).

7.2.3. Ergebnisse und Auswertung

Tab. 7.3 zeigt die Coulomb-Energien und die RI-Fehler pro Atom, ΔJ_{at} , für die Modelle im Testsatz A. Die beiden RI-Methoden liefern innerhalb von $1 \mu\text{Hartree}$ ($\approx 2.6 \times 10^{-3} \text{ kJ/mol}$) die gleichen Fehler ΔJ_{at} . Deshalb ist in der Tab. 7.3 für jedes molekulare System nur ein Wert für ΔJ_{at} angegeben. Die RI-Fehler pro Atom für die absoluten Coulomb-Energien betragen durchschnittlich $-30 \mu\text{Hartree}$. Bezogen auf ihren Betrag sind diese Fehler etwa so groß wie die üblichen RI-Fehler pro Atom für Bindungsenergien.¹⁵² Darüber hinaus sind die RI-Fehler in Tab. 7.3 konsistent für alle Strukturmodelle, unabhängig von der Zahl der periodischen Richtungen. Das negative Vorzeichen der RI-Fehler steht im Einklang mit Gl. (5.47), wo der RI-Fehler als das Negative von der Coulomb-Abstoßung der Restdichte definiert ist.

Die Rechenzeiten für den Coulomb-Term sind in Tab. 7.4 gegeben. Die Abb. 7.2 zeigt die doppelt logarithmische Auftragung der Rechenzeiten gegen die Systemgrößen. Die lineare Regression ergibt das Skalierungsverhalten $O(N_{\text{sys}}^{1.9})$ für die 2D-Modelle und $O(N_{\text{sys}}^{2.1})$ für die 3D-Modelle. Damit skaliert die Rechenzeit näherungsweise quadratisch mit zunehmender Systemgröße, d.h. $O(N_{\text{sys}}^{2.0})$. Die Anteile der NF-Beiträge zu den Rechenzeiten des Coulomb-Terms liegen alle bei über 97% (Tab. 7.4). Daher wird

Tabelle 7.3.: Coulomb-Energien, Referenzwert J (Hartree) und Fehler pro Atom, ΔJ_{at} ($\mu\text{Hartree}$).

| Modelltyp | Periodizität | | | | | | | |
|---------------------------------------|--------------|------------------------|------------|------------------------|------------|------------------------|------------|------------------------|
| | 0D | | 1D | | 2D | | 3D | |
| | J | ΔJ_{at} | J | ΔJ_{at} | J | ΔJ_{at} | J | ΔJ_{at} |
| Natriumchlorid | -4800.0606 | -38 | -4800.0537 | -26 | -4800.0148 | -17 | -4799.3206 | -10 |
| Vanadium(V)oxid | -8776.7723 | -41 | -8776.0762 | -39 | -8777.0450 | -43 | -8777.0998 | -46 |
| Siliziumoxide | -1124.4795 | -33 | -1963.7080 | -25 | -3643.3771 | -29 | -2518.3711 | -32 |
| Borsäure | -471.6109 | -26 | -943.4915 | -23 | -943.5141 | -21 | -1886.9283 | -20 |
| Harnstoff | -837.4753 | -41 | -837.4909 | -40 | -837.4964 | -37 | -837.5123 | -30 |
| Ethanol | -575.1329 | -28 | -575.1136 | -26 | -575.1141 | -26 | -575.1002 | -26 |
| Kohlenstoffe | -715.7129 | -18 | -1405.8868 | -37 | -568.5642 | -23 | -562.0802 | -32 |
| Mittelwert von ΔJ_{at} | | -32 | | -31 | | -28 | | -28 |

Tabelle 7.4.: Rechenzeiten t_{Cou} (min) für den Coulomb-Term und Anteile $t_{\text{NF}}/t_{\text{Cou}}$ (%) des Nahfeldbeitrags (in einem SCF-Schritt, für die Strukturmodelle aus dem Testsatz B). nbff ist die Zahl der Basisfunktionen.

| $m \times n$ | 1×1 | 2×1 | 2×2 | 3×2 | 3×3 | 4×3 | 4×4 | 5×4 | 5×5 |
|-------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| nbff | 132 | 264 | 528 | 792 | 1188 | 1584 | 2112 | 2640 | 3300 |
| t_{Cou} (2D) | 0.6 | 2.0 | 7.2 | 15.5 | 33.1 | 57.9 | 103.3 | 155.8 | 249.9 |
| t_{Cou} (3D) | 4.0 | 17.0 | 53.9 | 143.8 | 333.1 | 672.4 | 1265 | 2211 | 3730 |
| $t_{\text{NF}}/t_{\text{Cou}}$ (3D) | 97.5 | 98.2 | 98.6 | 98.9 | 99.2 | 99.3 | 99.4 | 99.5 | 99.6 |

für periodische Systeme die Gesamtrechenzeit des Coulomb-Terms ausschließlich durch den NF-Teil bestimmt.

Das durch den NF-Beitrag dominierte, quadratisch skalierende Rechenzeitverhalten ist für den Coulomb-Term charakteristisch (siehe Abschnitt C.2).⁷¹ Der Vorfaktor dieser Skalierung ist für die Rechenzeiten von periodischen Systemen besonders groß, da in diesen Systemen die Größe des NF mit zunehmender Größe der UC immer weiter ansteigt. Das wird dadurch hervorgerufen, dass nur die PCFMM angewendet wird, die die Coulomb-Beiträge dem NF und FF zellweise zuordnet. Damit sinkt für sehr große Systeme die Zahl der Zellen im NF auf ein Minimum von 1 bis 27 Zellen ab. Ist dieses Minimum erreicht steigt die Größe des NF mit der Größe der UC (Abb. 7.3).

Die Anwendung einer nichtperiodischen CFMM auf die Beiträge innerhalb des NF ist damit ein wichtiger Schritt in der zukünftigen Weiterentwicklung dieses Programms. Weitere Untersuchungen zu den Rechenzeiten des NF-Beitrags haben ergeben, dass die Berechnung von Atompositionen und Atomabständen für die Zweizentren- und Dreizentrenintegrale neben der Integralrekursion⁹⁸ in periodischen Systemen mit großer UC zeitbestimmend wird. Daher ist die Anwendung atomzentrierter Multipolmethoden, die für molekulare Systeme erfolgreich angewendet werden,⁵¹ für eine Berechnung des Coulomb-NF-Beitrags von periodischen Systemen nicht sinnvoll. Dagegen erscheint die CFMM unter Verwendung von Boxenhierarchien vielversprechend,^{62,68} um eine lineare Skalierung mit kleinem Vorfaktor zu erreichen, deren Effizienz die bisherigen CFMM-Methoden ohne RI für periodische Systeme wesentlich übertrifft.

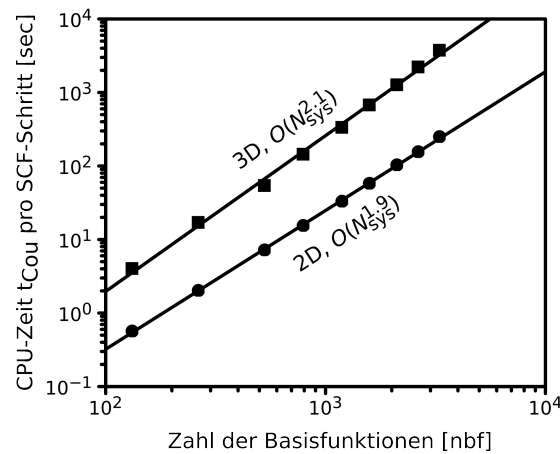


Abbildung 7.2.: Rechenzeiten für den Coulomb-Term (für die Strukturmodelle aus dem Testsatz B).

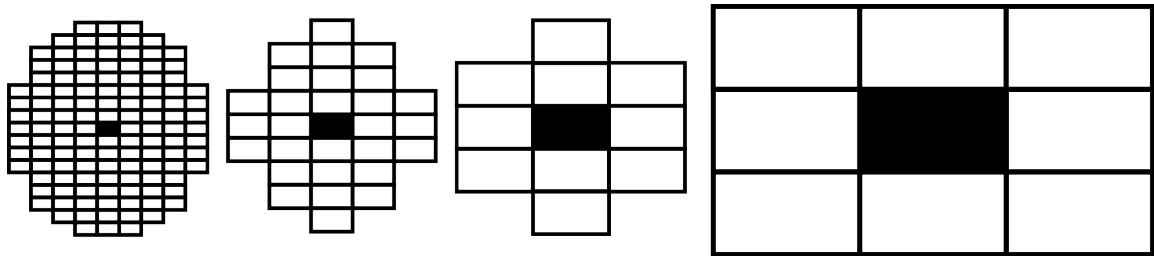


Abbildung 7.3.: Räumliche Ausdehnung des NF mit zunehmender Größe der UC (schwarz).

7.3. Austausch-Korrelationsterm: Genauigkeit und Rechenzeit

7.3.1. Durchgeführte Berechnungen

In Kapitel 6 wurde eine Methode zur Berechnung des Austausch-Korrelationsterms vorgestellt. Die Beiträge dieses Terms werden durch numerische Integration bestimmt. Deshalb wird die numerische Genauigkeit der Methode anhand verschiedener molekularer und periodischer Systeme untersucht. Die Fehler in den berechneten Elektronenzahlen und die Konvergenz der Austausch-Korrelationsenergien mit steigender Netzpunktdichte werden als Kriterien zur Beurteilung der numerischen Genauigkeit herangezogen. Die Elektronenzahlen,

$$N = \sum_m w_m \cdot \rho^m \quad (7.8)$$

mit den Gewichten w_m [Gl. (2.7)] und Dichtewerten ρ^m auf den Netzpunkten \mathbf{r}_m [Gl. (6.9)], und die Austausch-Korrelationsenergien [Gl. (6.2)] werden durch numerische Integration erhalten, wobei selbst-konsistente Elektronendichten verwendet werden. Diese Elektronendichten werden durch SCF-Rechnungen mit einem Konvergenzschwellwert von 10^{-10} Hartree in der Gesamt- und Austausch-Korrelationsenergie bestimmt. Die für diese Berechnungen verwendeten Strukturmodelle werden als Testsatz C zusammengefasst.

Außerdem wird das lineare Skalierungsverhalten der Rechenzeit mit zunehmender Systemgröße anhand systematisch vergrößerter Strukturmodelle demonstriert, die als Testsatz D zusammengefasst sind. Dafür werden die CPU-Zeiten gemessen, die für die Berechnung des Austausch-Korrelationsterms in einem SCF-Schritt benötigt werden.

Alle Berechnungen werden mit dem Austausch-Korrelationsfunktional B-LYP^{104,105} unter Verwendung von Doppel-, Dreifach- und Vierfach- ζ -Valenzsplitbasissätzen (DZVP,¹⁵³ TZVP¹⁵⁴ und QZVP¹⁵⁵) und TURBOMOLE-Standardintegrationsnetzen¹¹⁷ der Größen 3, 5 und 7 durchgeführt. Die für die Berechnung der Gewichte w_m notwendigen Aufteilungsfunktionen $P_i(\mathbf{r}_m)$ [Gl. (2.7)] stimmen mit denen aus Veröff. 125 überein und verwenden einen festen *cutoff*-Radius, der in seiner Funktionsweise mit dem aus Veröff. 127 vergleichbar ist. Es werden *cutoff*-Radien von 28 und 39 Bohr für die Netze 3 und 5 bzw. 7 verwendet. Radien dieser Größe ergeben konvergierte Werte für die berechneten Elektronenzahlen.

7.3.2. Strukturmodelle

Es werden zwei Testsätze, C und D, von Strukturmodellen verwendet. Der Testsatz C umfasst molekulare und periodische Systeme, die in Tab. 7.5 aufgelistet sind und deren Strukturdaten sich im Anhang D befinden. Der Testsatz D besteht aus vier Reihen von Strukturmodellen, jeweils eine Reihe für molekulare Systeme (0D), 1D-, 2D- und 3D-Systeme. Zwei dieser Serien (0D und 3D) enthalten MgO-Modelle, die Ausschnitte aus dem Magnesiumoxid-Festkörper darstellen. Die MgO-Modelle stellen die konventionelle UC dar (Gitterkonstante 4.211 Å, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, Zelldefinition im Anhang D), die vier MgO-Einheiten enthält, sowie daraus konstruierte Superzellen bis zur Größe $5 \times 5 \times 5$. Die restlichen zwei Serien (1D und 2D) stellen Ketten aus kondensierten Benzolringen dar (C–C-Bindungsabstand 1.530 Å, C–H-Bindungsabstand 1.179 Å). Die zugehörigen Modelle bestehen aus einer UC mit der Zusammensetzung C_4H_2 (Abb. 7.4, Zelldefinition im Anhang D) und aus deren Superzellen. Die verwendeten Superzellen sind in der Tab. 7.6 aufgeführt. Die als *1D* und *1D(aper.)* bezeichneten Modelle sind Serien von Superzellen, deren Dimension entlang der periodischen (zum Zellparameter a gehörend) bzw. aperiodischen Richtung (zum Zellparameter b gehörend) zunimmt.

7.3.3. Ergebnisse und Auswertung

Die Tab. 7.7 zeigt die relativen Fehler $|\Delta N/N|$ in der berechneten Zahl N von Elektronen [Gl. (7.8)] sowie die Austausch-Korrelationsenergien E_{XC} [Gl. (6.2)] für die Strukturmodelle des Testsatzes C. Die Größenordnung von $|\Delta N/N|$ sinkt von 4×10^{-6} für das Netz 3 auf 3×10^{-8} für das Netz 7. Das ist mit den relativen Fehlern vergleichbar, die mit dem Integrationsschema von TURBOMOLE erhalten werden.¹¹⁷ Die Austausch-Korrelationsenergien der Integrationsnetze 3 und 5 weichen von denen des Netzes 7 im Mittel um 4×10^{-5} bzw. 4×10^{-6} Hartree ab. Damit steigt die Genauigkeit der Resultate mit zunehmender Qualität (Netzpunktdichte) der Integrationsnetze und eine Konvergenz der numerischen Werte zum

Tabelle 7.5.: Zusammensetzungen der Strukturmodelle aus Testsatz C, bezogen auf das Gesamtsystem (0D) bzw. auf die UC (1D bis 3D).

| Struktur | Zusammensetzung | Periodizität | Punkt-/Raumgruppensymbol |
|----------------|---|----------------|--------------------------|
| Wasser | H ₂ O | 0D | C_{2v} |
| Methan | CH ₄ | 0D | T_d |
| Octan | C ₈ H ₁₈ | 0D | C_1 |
| Silan | SiH ₄ | 0D | T_d |
| Ethanol | (C ₂ H ₅ OH) ₂ | 0D, 1D, 2D, 3D | P_c |
| Harnstoff | (OC(NH ₂) ₂) ₂ | 3D | $P\bar{4}_21m$ |
| β -Quarz | (SiO ₂) ₃ | 3D | $P6_222^\dagger$ |

[†] β -Quarz existiert auch in der enantiomorphen Form der Raumgruppe $P6_422$ (siehe Veröff. 156).

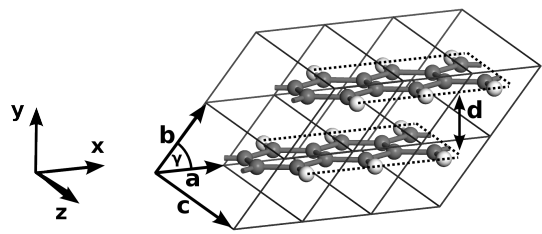


Abbildung 7.4.: 3×2 -Superzelle für die Ketten aus kondensierten Benzolringen ($d = 2.451 \text{ \AA}$, Testsatz D). Die dunklen und hellen Sphären stellen Kohlenstoff- bzw. Wasserstoff-Atome dar. Die periodische Richtung von 1D- und 1D(aper.)-Modellen gehört zum Zellparameter a . Die periodischen Richtungen der 2D-Modelle sind den Zellparametern a und b zugeordnet.

Tabelle 7.6.: Dimensionen m und n der $m \times n$ -Superzellen für die Ketten aus kondensierten Benzolringen (Bestandteil des Testsatzes D). Die periodische Richtung der 1D- und 1D(aper.)-Strukturmodelle ist dem Zellparameter a (Dimension m) zugeordnet. In den 2D-Modellen gehören die Dimensionen m und n zu den periodischen Richtungen der Zellparameter a bzw. b .

| Modellreihe | m | n |
|-------------------------|----------------------------|--------------------|
| 1D | 1, 2, 3, 6, 12, 23, 46, 92 | 1 |
| 1D (aper.) ^a | 1 | 1, 2, 4, 8, 16, 32 |
| 2D | 1, 2 | 1 |
| | 2, 3 | 2 |
| | 3, 4 | 3 |
| | 4 | 4 |

^a Siehe Erklärung im Text.

Tabelle 7.7.: Relative Fehler $|\Delta N/N|$ in der berechneten Zahl N der Elektronen und Austausch-Korrelationsenergien E_{XC} (Hartree) für die Strukturmodelle des Testsatzes C. Die E_{XC} der Netzgrößen 3 und 5 sind gegeben durch $E_{XC}(\text{Netz } 7) + \Delta E_{XC}$. $|\overline{\Delta}|$ ist der Mittelwert der vorzeichenlosen Abweichungen.

| Struktur | Netz: | $ \Delta N/N $ | | | ΔE_{XC} | | E_{XC} |
|----------------------------------|-------|----------------|--------|---------|-----------------|---------|---------------|
| | | 3 | 5 | 7 | 3 | 5 | 7 |
| Wasser (0D) ^a | | 1.3D-6 | 2.4D-8 | 4.9D-10 | +9.3D-6 | -1.3D-7 | -9.30719714 |
| Methan (0D) ^a | | 1.3D-6 | 2.3D-8 | 7.0D-10 | -1.0D-5 | +2.0D-7 | -6.86699820 |
| Octan (0D) ^a | | 6.9D-6 | 1.1D-7 | 1.2D-8 | +9.8D-5 | +2.0D-6 | -49.59078971 |
| Silan (0D) ^a | | 8.6D-6 | 3.0D-7 | 1.6D-8 | +1.5D-5 | -7.4D-7 | -22.36565262 |
| Silan (0D) ^b | | 9.4D-6 | 3.2D-7 | 1.6D-8 | -4.9D-7 | -3.6D-7 | -22.34328264 |
| Ethanol (0D) ^b | | 6.4D-7 | 5.6D-8 | 3.5D-10 | +1.7D-5 | +4.9D-7 | -43.91399349 |
| Ethanol (1D) ^b | | 7.2D-7 | 4.2D-8 | 2.8D-9 | +1.6D-5 | +6.3D-7 | -43.90002316 |
| Ethanol (2D) ^b | | 1.6D-6 | 7.4D-8 | 3.8D-8 | +2.2D-5 | -3.4D-9 | -43.89965668 |
| Ethanol (3D) ^b | | 1.4D-6 | 5.7D-7 | 8.1D-8 | +2.5D-5 | -3.0D-6 | -43.89806291 |
| Harnstoff (3D) ^b | | 1.1D-5 | 2.1D-6 | 5.8D-8 | -3.1D-5 | +4.1D-6 | -58.58157643 |
| β -Quarz (3D) ^b | | 5.6D-6 | 7.4D-7 | 5.9D-8 | +1.7D-4 | +3.4D-5 | -115.00032197 |
| $ \overline{\Delta} $ | | 3.7D-6 | 2.1D-7 | 2.6D-8 | 3.8D-5 | 4.1D-6 | |

^a Berechnet mit dem TZVP-Basissatz.

^b Berechnet mit dem DZVP-Basissatz.

exakten Integralwert deutet sich an.

Die CPU-Zeiten t_{XC} , die für die numerische Berechnung der Austausch-Korrelationsenergien E_{XC} und der Matricelemente $X_{\mu\nu}^{L'}$ [Gl. (6.3)] benötigt werden, sind in der Abb. 7.5 dargestellt. Die aus diesen Messdaten durch lineare Regression ermittelten Skalierbarkeiten α sind in der Tab. 7.8 zusammengefasst und zeigen das lineare Skalierungsverhalten der Rechenzeit mit der Systemgröße mit Ausnahme der Modellreihen, in denen die Strukturmodelle entlang der aperiodischen Richtungen vergrößert werden. Das betrifft die Modellreihe 1D(aper.) der Benzolketten und die Magnesiumoxid-Cluster. Für die Reihe 1D(aper.) wird die Skalierbarkeit $\alpha = 1.2$ für die großen Superzellen (1×8 , 1×16 und 1×32) erhalten (vgl. Abb. 7.5). Für die Magnesiumoxid-Cluster wird keine lineare Skalierung ($\alpha = 1.7$) im Bereich der untersuchten Systemgrößen erreicht. Die Größe des Basissatzes (DZVP, TZVP und QZVP) beeinflusst nur den Vorfaktor und nicht die Skalierung der Integrationsmethode.

Für die Volumenkristallmodelle (3D) des Magnesiumoxids skaliert die CPU-Zeit für die Berechnung der Gewichte [Gl. (2.7)] exakt linear (Abb. 7.5). Damit ist der Rechenaufwand mit dem des Austausch-Korrelationsterms vergleichbar. Jedoch müssen die Gewichte für eine gegebene Struktur nur ein einziges Mal berechnet werden, wohingegen der Austausch-Korrelationsterm für jeden SCF-Schritt erneut berechnet werden muss. Die $5 \times 5 \times 5$ -Superzelle von Magnesiumoxid enthält 12000 Basisfunktionen. Für diese Größe dauert die Berechnung der Gewichte 5 Stunden und die Berechnung des Austausch-Korrelationsterms pro SCF-Schritt 8 Stunden, wenn die 3D-Randbedingungen angewendet werden.

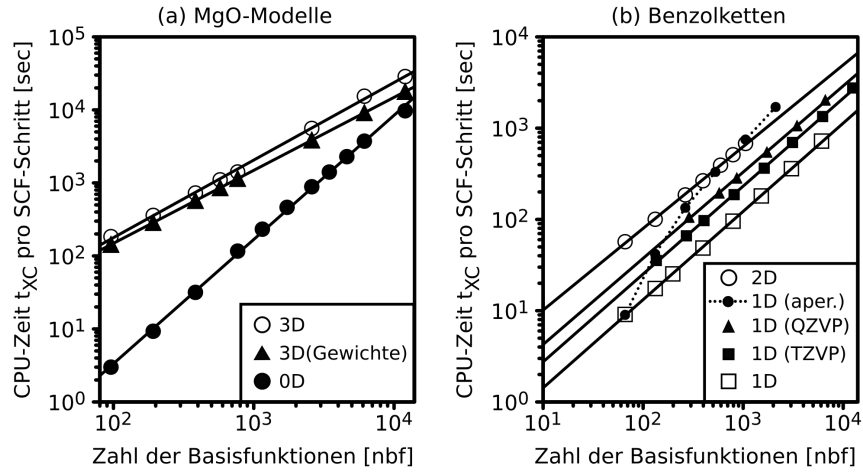


Abbildung 7.5.: CPU-Zeiten für die Berechnung der Energie E_{XC} und der Matrixelemente $X_{\mu\nu}^{L'}$ innerhalb eines SCF-Schritts (DZVP-Basisätze, Netz 5, wenn nicht anders vermerkt).

Tabelle 7.8.: Skalierungsverhalten $O(N_{\text{sys}}^\alpha)$ der CPU-Zeit für die numerische Integration (Energie E_{XC} und Matrixelemente $X_{\mu\nu}^{L'}$) mit der Systemgröße N_{sys} und relative Fehler $|\Delta N/N|$ der Zahl der berechneten Elektronen. Die Berechnungen verwenden die Strukturmodelle aus Testsatz D und das Netz der Größe 5.

| Modellreihe | Periodizität | Basissatz | α | $ \Delta N/N $ |
|-----------------------------|--------------|-----------|------------------|----------------|
| $(\text{Mg}_4\text{O}_4)_n$ | 0D | DZVP | 1.7 | 4.6D-7 |
| | 3D | DZVP | 1.1 | 6.1D-7 |
| $(\text{C}_4\text{H}_2)_n$ | 1D | DZVP | 1.0 | 2.4D-7 |
| | 1D | TZVP | 1.0 | 3.6D-7 |
| | 1D | QZVP | 0.9 | 2.8D-7 |
| | 1D (aper.) | DZVP | 1.2 ^a | 3.0D-7 |
| | 2D | DZVP | 0.9 | 1.4D-6 |

^a nur mit den Superzellen 1×8 , 1×16 und 1×32 ermittelt.

7.4. Self-consistent Field-Rechnungen

Die in den vorigen Abschnitten einzeln dargestellten Methoden werden nun gemeinsam in der SCF-Prozedur verwendet. Die nachfolgenden Resultate, die aus den SCF-Rechnungen erhalten werden, werden hinsichtlich ihrer Genauigkeit bewertet. Dafür werden Reaktionsenergien verglichen, das Verhalten der Gesamtenergien in einer Serie von Superzellen untersucht und ein Zellparameter optimiert.

7.4.1. Reaktionsenergien molekularer Systeme

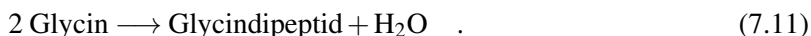
Durchgeführte Berechnungen

Es werden die Reaktionsenergien für drei verschiedene molekulare Reaktionen mit den DFT-Methoden der Programmpakete GAUSSIAN und TURBOMOLE sowie mit dem Programm des Verfassers berechnet und untereinander verglichen. Dafür werden die Strukturen aller Reaktionsteilnehmer zuerst unter Verwendung des B-LYP-Funktional^{104,105} und einer DZVP-Basis¹⁵³ optimiert. Hierbei wird die RI-DFT-Methode⁷⁷ des Programmpakets TURBOMOLE mit einem Integrationsnetz der Größe¹¹⁷ 5 verwendet.

Für die optimierten Strukturen werden dann *single point*-Energien mit GAUSSIAN, TURBOMOLE und dem Programm des Verfassers berechnet. Die drei Methoden verwenden dabei Funktional und Basis aus der vorangegangenen Optimierung. Für die Berechnung des Coulomb-Terms mit TURBOMOLE und mit dem Programm des Verfassers wird jeweils eine RI-Methode angewendet. Die RI-Methode des Verfassers wird in Kapitel 5 beschrieben. Für die numerische Integration mit TURBOMOLE und dem neuen Programm werden Netze der Größe 5 verwendet.

Reaktionen und Strukturen

Es werden die folgenden Reaktionen untersucht:



Bei den Reaktionen handelt es sich um, Gl. (7.9): die Isomerisation von 2-Buten; Gl. (7.10): die nucleophile Substitution des Chlor-Substituenten durch ein Wassermolekül mit anschließender Deprotonierung zum Alkohol; Gl. (7.11): die Kondensation von Glycin zum Dipeptid. Die B-LYP/DZVP-optimierten Strukturen der Reaktionsteilnehmer sind in Abb. 7.6 dargestellt.

Ergebnisse und Auswertung

Die B-LYP/DZVP-optimierten Strukturen der Gln. (7.9) bis (7.11) sind in Abb. 7.6 zusammen mit den Reaktionsenergien dargestellt. Für die Reaktionsenergien werden mit den drei Testprogrammen nahezu identische Werte (maximale Abweichung: 0.16 kJ/mol) berechnet. Sie ergeben sich aus den in der Tab. 7.9 angegebenen absoluten Energien der Reaktionsteilnehmer. Die absoluten Energien, die mit GAUSSIAN erhalten werden, weichen stärker von denen des Verfassers ab ($\approx 10^{-4}$ Hartree) als die absoluten Energien, die mit TURBOMOLE berechnet werden ($\approx 10^{-6}$ Hartree). Das liegt daran, dass GAUSSIAN einerseits keine RI-Methode auf den Coulomb-Term anwendet und andererseits andere Integrationsnetze verwendet. Die Differenzen zwischen den absoluten Energien des Verfassers und denen von TURBOMOLE lassen sich im Wesentlichen durch zwei Unterschiede erklären: (a) Die RI-Methode von TURBOMOLE verwendet keine Ladungsrandbedingung [Gl. (5.4)]. (b) Die Methode des Verfassers

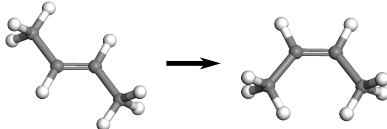
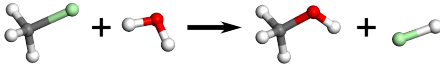
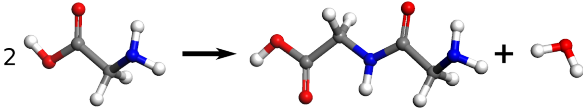
| | | Reaktionsenergien (kJ/mol) | | |
|----------------------------------|---|----------------------------|-----------|-----------|
| | | GAUSSIAN | TURBOMOLE | Verfasser |
| (7.9) |  | 4.88 | 4.83 | 4.83 |
| (7.10) |  | 12.65 | 12.50 | 12.49 |
| (7.11) |  | 0.95 | 0.96 | 0.96 |
| Atomfarben: ● C ● O ● N ● H ● Cl | | | | |

Abbildung 7.6.: B-LYP/DZVP-optimierte Strukturen der Reaktionen (7.9) bis (7.11) und Reaktionsenergien.

verwendet die Aufteilungsfunktionen $P_i(\mathbf{r}_m)$ [Gl. (2.7)] aus Veröff. 125 für die numerische Integration, während im TURBOMOLE-Programmpaket die Aufteilungsfunktionen der Veröff. 122 implementiert sind.

7.4.2. Superzellen eines Wasserstoff-Kristalls

Durchgeführte Berechnungen

Das DFT-Programm des Verfassers ist ein Prototyp, der die Berechnungen nur am Γ -Punkt ausführt. Deshalb kann die berechnete Energie einer periodischen Struktur pro Formeleinheit von der Form und den Abmessungen der UC abhängen. Bei der Verwendung von großen UC variiert diese Energie für Isolatoren und Halbleiter am Γ -Punkt mit der Zelldefinition nur in geringem Maße, da die Zahl der Orbitale, d.h. die elektronische Information, am Γ -Punkt mit der Zellgröße zunimmt. Um dieses Verhalten mit Hilfe des neuen DFT-Programms nachzuweisen, werden die Energien einer Wasserstoff-Kette und eines Wasserstoff-Kristalls mit verschiedenen großen Elementarzellen berechnet. Dabei werden das B-LYP-Funktional,^{104,105} eine DZVP-Basis¹⁵³ sowie Integrationsnetze der Größe¹¹⁷ 5 verwendet.

Strukturmodelle

Die lineare Wasserstoff-Kette (1D) und der Wasserstoff-Kristall (3D) sind mit der gleichen UC der Zusammensetzung H_2 definiert (siehe Anhang D). Aus dieser UC werden die Superzellen für die Berechnung der Energien aufgebaut. Die verwendeten Superzellen sind in der Tab. 7.10 aufgelistet.

Ergebnisse und Auswertung

Die Energien der Wasserstoff-Kette und des Wasserstoff-Kristalls für die verschiedenen Zellen werden in der Tab. 7.11 gezeigt. Sowohl die 1D- als auch die 3D-Resultate deuten auf eine Konvergenz der Energie am Γ -Punkt mit zunehmender Zellgröße hin. Diese Resultate zeigen außerdem, dass die Energieänderungen positiv und negativ sein können. Das liegt daran, dass es sich um *single point*-Energien zur gleichen Struktur handelt. Je nachdem wie stark diese Struktur von der Gleichgewichtsstruktur der

Tabelle 7.9.: Absolute Energien E (Hartree) der Strukturen aus den Reaktionen (7.9) bis (7.11), berechnet mit dem Programm des Verfassers, und Abweichungen ΔE (Hartree) der mit GAUSSIAN und TURBOMOLE berechneten Energien. $|\overline{\Delta}|$ ist der Mittelwert der vorzeichenlosen Abweichungen.

| Struktur | $E(\text{Verfasser})$ | $\Delta E(\text{GAUSSIAN})$ | $\Delta E(\text{TURBOMOLE})$ |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------------|
| E-2-Buten | -157.0066603 | +9.0D-5 | +2.9D-7 |
| Z-2-Buten | -157.0048213 | +2.3D-4 | +2.8D-7 |
| CH ₃ Cl | -499.8951545 | +2.5D-4 | +3.5D-6 |
| H ₂ O | -76.3373429 | +2.1D-4 | +1.2D-6 |
| CH ₃ OH | -115.5826470 | +2.2D-4 | +9.1D-7 |
| HCl | -460.6450922 | +1.5D-4 | +5.0D-6 |
| Glycin | -284.1381483 | +3.6D-4 | +4.0D-6 |
| Glycindi-peptid | -491.9385882 | +6.2D-4 | +5.0D-6 |
| $ \overline{\Delta} $ | | 2.7D-4 | 2.5D-6 |

Tabelle 7.10.: Dimensionen m , n und k der $m \times n \times k$ -Superzellen für die lineare Wasserstoff-Kette (1D) und den Wasserstoff-Kristall (3D). Die periodische Richtung der Wasserstoff-Kette ist der Dimension m zugeordnet.

| Modellreihe | m | n | k |
|-------------|------|-----|-----|
| 1D | 1-16 | 1 | 1 |
| 3D | 1 | 1 | 1 |
| | 2 | 2 | 2 |
| | 3 | 3 | 3 |
| | 4 | 4 | 4 |

Tabelle 7.11.: Energien E (Hartree) und Energieänderungen ΔE (Hartree) zwischen benachbarten Zellgrößen für die Wasserstoff-Kette (1D) und den Wasserstoff-Kristall (3D).

| 1D | | | 3D | | |
|------------------------|------------|------------|-----------------------|------------|------------|
| Zelle | E | ΔE | Zelle | E | ΔE |
| $1 \times 1 \times 1$ | -1.2731094 | | $1 \times 1 \times 1$ | -1.5450537 | |
| $2 \times 1 \times 1$ | -1.1259355 | 1.47D-1 | $2 \times 2 \times 2$ | -1.0978582 | 4.47D-1 |
| $4 \times 1 \times 1$ | -1.1483348 | -2.24D-2 | $3 \times 3 \times 3$ | -1.1348292 | -3.70D-2 |
| $8 \times 1 \times 1$ | -1.1501497 | -1.81D-3 | $4 \times 4 \times 4$ | -1.1249727 | 9.86D-3 |
| $16 \times 1 \times 1$ | -1.1501897 | -4.00D-5 | | | |
| $32 \times 1 \times 1$ | -1.1501899 | -2.57D-7 | | | |

jeweiligen Zellgröße abweicht, kann die berechnete Energie von einer Zellgröße zu einer anderen ab- oder zunehmen.

7.4.3. Optimierung der Gitterkonstante von Magnesiumoxid

Durchgeführte Berechnungen

Ein neutraler Mg_4O_4 -Cluster wird mit dem RI-DFT-Programm⁷⁷ von TURBOMOLE optimiert. Anschließend werden die *single point*-Energien dieser Struktur mit GAUSSIAN und dem Programm des Verfassers berechnet. Die Differenz der Energien liefert ein Maß für die zu erwartenden Energieunterschiede zwischen diesen Programmen im periodischen Fall. Für die Magnesiumoxid-Struktur mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ wird der Zellparameter unter Verwendung numerischer Gradienten optimiert. Dafür werden *single point*-Rechnungen für verschiedene Zellparameter durchgeführt, mit denen das Energieminimum bestimmt wird. Der Zellparameter wird für Zellen unterschiedlicher Größen optimiert und die Resultate der verschiedenen Zellen werden untereinander verglichen. Für die kleinste UC wird die Optimierung nicht nur mit dem DFT-Programm des Verfassers durchgeführt, sondern auch mit dem GAUSSIAN-Programm. Die Resultate der molekularen und periodischen Berechnungen werden untereinander verglichen.

Die Berechnungen verwenden das PBE-Funktional^{157,158} und eine verkleinerte DZVP-Basis,¹⁵³ bei der die zwei diffusen Mg-s-Funktionen mit den Exponenten 8.721×10^{-2} und 3.360×10^{-2} entfernt werden. Die Methoden von TURBOMOLE und dem Verfasser benutzen Integrationsnetze der Größe¹¹⁷ 3.

Strukturmodelle

Für die Strukturoptimierung des molekularen Mg_4O_4 -Clusters wird eine kubische Ausgangsstruktur verwendet, die der konventionellen Zelle entspricht (Abb. 7.7). Für die periodischen Strukturen werden drei Magnesiumoxid-Zellen der $Fm\bar{3}m$ -symmetrischen Struktur definiert (Abb. 7.7, siehe auch Anhang D): eine primitive Zelle der Zusammensetzung MgO , die konventionelle Zelle der Zusammensetzung Mg_4O_4 und die $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle der konventionellen Zelle. Der Zellparameter a ist die Kantenlänge der kubischen, konventionellen Zelle. Zur besseren Vergleichbarkeit werden auch die Abmessungen der primitiven Zelle und der $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle in den Zellparameter a der konventionellen Zelle umgerechnet. Es gilt

$$\text{Zellparameter}(\text{primitive Zelle}) = a/\sqrt{2} \quad (7.12)$$

$$\text{Zellparameter}(2 \times 2 \times 2\text{-Superzelle}) = 2a \quad (7.13)$$

a entspricht der Länge der drei kurzen Raumdiagonalen in der primitiven Zelle (Abb. 7.7). Die Umrechnungsformel (7.12) kann aus dem Abstand zwischen den Ecken (1,0,0) und (0,1,1) (fraktionelle Koordinaten) der primitiven Zelle unter Zuhilfenahme der Koordinatentransformation aus Gl. (B.13) hergeleitet werden. Für die Optimierung des Zellparameters a wird dieser von 3.9 bis 5.3 Å in verschiedenen Schritten variiert. Die fraktionellen Koordinaten der Atome in den Zellen bleiben dabei unverändert.

Ergebnisse und Auswertung

Die optimierte Struktur des Mg_4O_4 -Clusters (Abb. 7.7) hat 12 gleiche Mg-O-Abstände (1.86 Å) und gehört zur Symmetriepunktgruppe T_d . Dieser Strukturtyp ist in einer DFT-Studie¹⁵⁹ (B3LYP-Funktional und TZVP-Basis) als globales Minimum nachgewiesen worden. Mit der SCF-Methode aus der vorliegenden Arbeit beträgt die *single point*-Energie des Clusters -1099.91798214 Hartree. Von dieser Energie weichen die mit den Programmen TURBOMOLE und GAUSSIAN berechneten Energien nur um 7.2×10^{-6} bzw. 5.7×10^{-4} Hartree ab. Die geringen Unterschiede zwischen den Energien des Verfassers und von TURBOMOLE werden durch die Ladungsrandbedingung [Gl. (5.4)], die nur bei der RI-Methode des Verfassers zur Anwendung kommt, und durch die verschiedenen Ansätze^{122,125} für Verteilungsfunktionen $P_i(\mathbf{r}_m)$ [Gl. (2.7)] hervorgerufen. Die Energie, die mit GAUSSIAN erhalten wird, weicht stärker ab, da keine RI-Methode und andere Integrationsnetze verwendet werden. Die Energieunterschiede in der Größenordnung von 10^{-4} Hartree zwischen dem Verfasser und GAUSSIAN sind auch für periodische Systeme zu erwarten.

Für die primitive Zelle werden in der Tab. 7.12 die absoluten Energien der verschiedenen Methoden bei Variation des Zellparameters verglichen. Die Energieunterschiede zwischen den Methoden sind im Bereich der Methodengenauigkeit (10^{-4} Hartree). Für die größeren Werte des Zellparameters, d.h. für größere Atomabstände, nehmen die Abweichungen zu. Das liegt daran, dass die Methoden der beiden quantenchemischen Programme für Gleichgewichtsabstände optimiert sind und ihre unterschiedlichen Ansätze (verschiedene Integrationsnetze, RI-Methoden, Abschneidekriterien) sich bei Bindungsdehnung abweichend verhalten. Der berechnete Gleichgewichts-Zellparameter $a_0 = 4.9$ Å ist für beide Methoden identisch.

Die Energie von Magnesiumoxid ist für die verschiedenen Zellen abhängig vom Zellparameter a in Abb. 7.8 dargestellt. Die zugehörigen Gleichgewichts-Zellparameter a_0 und die relativen Energien der Minima, E_0 , sind in der Tab. 7.13 zusammengefasst. Die Änderung der Energie von der Superzelle zur konventionellen Zelle fällt geringer aus als die Änderung von der konventionellen zur primitiven Zelle, obwohl das Volumen der Superzelle im Vergleich zur konventionellen Zelle achtmal größer ist, während

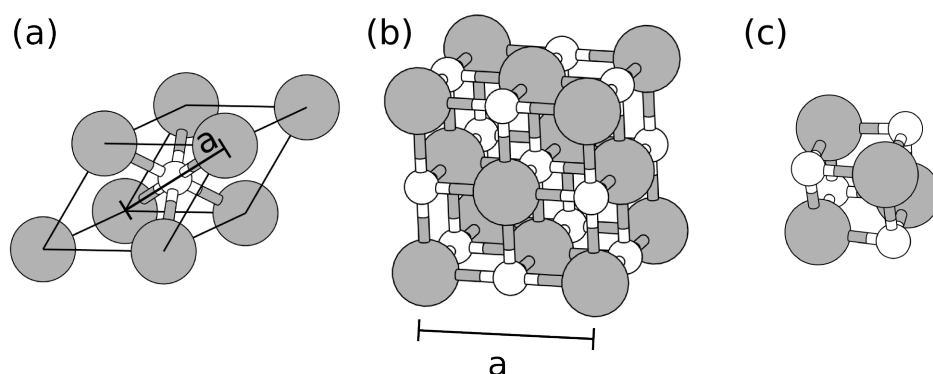


Abbildung 7.7.: Magnesiumoxid (Grau: Mg^{2+} , Weiß: O^{2-}). (a) Rhombische, primitive UC, (b) kubische, konventionelle UC, (c) optimierte Struktur des neutralen Mg_4O_4 -Clusters.

Tabelle 7.12.: Energien E (Hartree) für die primitive Zelle von MgO in Abhängigkeit vom Zellparameter a (Å), berechnet mit dem Programm des Verfassers, und die Abweichung ΔE (Hartree) der GAUSSIAN-Resultate.

| a | $E(\text{Verfasser})$ | $\Delta E(\text{GAUSSIAN})$ |
|--------|-----------------------|-----------------------------|
| 4.2112 | -274.7539836 | 2.44D-06 |
| 4.2334 | -274.7580211 | -7.11D-06 |
| 4.3393 | -274.7737001 | -4.53D-05 |
| 4.6568 | -274.7954513 | -6.28D-05 |
| 4.8684 | -274.7974877 | -1.38D-04 |
| 5.0801 | -274.7940567 | -2.04D-04 |
| 5.2918 | -274.7864854 | -1.93D-04 |

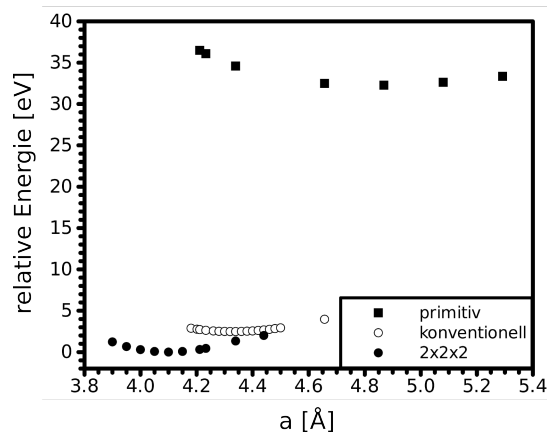


Abbildung 7.8.: Relative Energiekurven von MgO am Γ -Punkt für verschiedene UC mit Zellparameter a .

sich das Volumen von der konventionellen zur primitiven Zelle nur viertelt (verwende Gl. (B.11)). Das deutet die Konvergenz von E_0 für größere UC an. Das gleiche gilt für a_0 .

In der Tab. 7.13 sind Gleichgewichts-Zellparameter aus der Literatur gegeben, die mit theoretischen und experimentellen Methoden bestimmt werden. Das Resultat dieser Arbeit, $a_0 = 4.1$ Å, liegt unter den Literaturwerten. Das könnte damit begründet werden, dass a_0 nicht vollständig mit der Zellgröße konvergiert ist und in der verwendeten DZVP-Basis die diffusen Mg-s-Funktionen entfernt sind. Darüber hinaus verwenden die theoretischen Methoden aus der Literatur \mathbf{k} -Punkte und Basissätze, die von der Methode des Verfassers abweichen. Die berechneten Werte $a_0 = 4.255$ Å (BAND-Studie¹⁶⁰) und 4.268 Å (GAUSSIAN-Studie¹⁶¹) dienen damit genauso wie der experimentelle, auf 0 K korrigierte Wert ($a_0 = 4.184$ Å) nur zum groben Vergleich und zeigen, dass der Gleichgewichts-Zellparameter dieser Arbeit im richtigen Bereich liegt. $a_0 = 4.1$ Å entspricht einem Mg-O-Abstand von 2.05 Å und ist damit erwartungsgemäß etwas größer als im Mg_4O_4 -Cluster (1.86 Å). Die vorangehenden Vergleiche belegen, dass die neue RI-DFT-Methode die untersuchte Energiehyperfläche am Γ -Punkt korrekt beschreibt.

Tabelle 7.13.: Gleichgewichts-Zellparameter a_0 (Å) und relative Energien der Minima, E_0 (eV), bestimmt mit verschiedenen DFT-Methoden (PBE-Funktional) und experimentellen Methoden.

| Methode/Basis | UC | a_0 | E_0 |
|---|-----------------------|------------------|-------|
| RI-DFT(Γ -Punkt)/DZVP ^a | primitiv | 4.9 ^b | 32.28 |
| RI-DFT(Γ -Punkt)/DZVP ^a | konventionell | 4.3 | 2.48 |
| RI-DFT(Γ -Punkt)/DZVP ^a | $2 \times 2 \times 2$ | 4.1 | 0.00 |
| BAND(Benchmark-Niveau)/QZ4P ^c | nicht angegeben | 4.255 | |
| GAUSSIAN($12 \times 12 \times 12$ k -Punkte)/6-311G* ^d | primitiv | 4.268 | |
| Röntgenbeugung (101.325 kPa, 77 K) ^e | | 4.203 | |
| Abschätzung für 0K (ausgehend von $a_0(77\text{ K}) = 4.203$) ^f | | 4.184 | |

^a aus dieser Arbeit.

^b der gleiche Wert wird mit GAUSSIAN(Γ -Punkt)/DZVP erhalten.

^c siehe Veröff. 160.

^d siehe Veröff. 161.

^e siehe Veröff. 162.

^f siehe Veröff. 160.

Kapitel 8.

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Basierend auf den Kohn-Sham-Gleichungen und unter Verwendung von lokalen Basisfunktionen wurde in dieser Arbeit eine neue RI-DFT-Methode entwickelt, die eine numerisch genaue und methodisch konsistente Berechnung von Grundzustandsenergien und -Elektronendichten für Moleküle und periodische Systeme (Polymerketten, Oberflächen, Festkörper) ermöglicht. Ein Prototyp dieser Methode wurde als Bestandteil des TURBOMOLE-Programmpakets^{49,50} implementiert und kann routinemäßig eingesetzt werden. Berechnungen an verschiedenen molekularen und periodischen Systemen wurden durchgeführt und hinsichtlich ihrer numerischen Genauigkeit und Effizienz bewertet.

Die wichtigste Entwicklung ist die neue RI-Methode [Veröff. (II)], die für Moleküle sowie beliebige periodische Systeme in gleicher Weise angewendet wird. Das Wesentliche dieser RI-Methode besteht in der Zerlegung der Ersatzdichte in einen geladenen und einen ungeladenen Teil. Aufgrund der Verwendung der Coulomb-Metrik ist die Form des geladenen Teils in periodischen Systemen durch eine Ladungsrandbedingung festgelegt. Der ladungslose Teil wird durch Variation bestimmt. Das gelingt durch die Einführung ladungsloser Linearkombinationen von Hilfsfunktionen, die die Konvergenz von Coulomb-Gittersummen in der Bestimmungsgleichung der Ersatzdichte sicherstellen. Die Eigenschaften der Bestimmungsgleichung erlauben im Unterschied zu anderen Ansätzen^{65,66,84,90} die Verwendung der effizienten Choleski-Zerlegung zum Lösen dieser Gleichung unter periodischen Randbedingungen. Die Gittersummen des Coulomb-Terms werden ausschließlich im direkten Raum berechnet. Dafür werden diese Summen in einen Nahfeld- und einen Fernfeld-Beitrag aufgeteilt, welche basierend auf der Ersatzdichte direkt mit Zwei- und Dreizentren-Elektronenabstoßungsintegralen bzw. mit der periodischen, kontinuierlichen, beschleunigten Multipolmethode^{60,62,63} (PCFMM) berechnet werden. Diese RI-Methode weist eine konsistente Genauigkeit sowohl für Moleküle als auch für periodische Systeme mit einem durchschnittlichen RI-Fehler in den Coulomb-Energien von $-30 \mu\text{Hartree}$ (-0.08 kJ/mol) pro Atom auf. Diese Resultate konnten bereits mit vertretbarem Zeitaufwand berechnet werden.

Dennoch skaliert die RI-Methode quadratisch mit der Systemgröße. Für eine bessere Recheneffizienz bei großen Elementarzellen muss die Skalierung in Zukunft auf einen linearen Zusammenhang reduziert werden. Das kann durch die Berechnung eines Großteils der NF-Beiträge mit der nichtperiodischen CFMM⁶⁸ gelingen. Diese wurde bereits für periodische DFT-Rechnungen ohne RI eingesetzt^{60,62} und skaliert linear mit der Systemgröße. Diese Methode ist mit der RI-Methode kombinierbar, wenn sie auf die Verwendung von Hilfsfunktionen erweitert wird. Eine solche kombinierte RI-CFMM-Methode dürfte den Vorfaktor der konventionellen CFMM erheblich verringern. Insbesondere für Systeme mit nur einer oder zwei periodischen Richtungen wäre diese Methode gegenüber leistungsstarken DFT-Programmen wie VASP³² und CRYSTAL⁴² konkurrenzfähig.

Auch wenn die RI-Methode für den Coulomb-Beitrag die Schlüsseltechnologie darstellt, mussten weitere methodische Ansätze entwickelt werden, um eine gute Speicher- und Zeiteffizienz der gesamten DFT-Methode zu gewährleisten. Dazu gehört die Komprimierung der speicherintensiven Dichte- und Kohn-Sham-Matrix [Gln. (3.8) und (3.11)], deren Elemente zu den Gittertranslationen im direkten Raum gehören. Für die Komprimierung werden Methoden aus dem YALE *sparse matrix package*¹³⁸ in modifizierter Form angewendet. Damit steigt der Speicherbedarf zum einen linear mit der Systemgröße und ist

zum anderen von der Zahl der \mathbf{k} -Punkte unabhängig. Der Zugriff auf die Matrixelemente ist in beliebiger Reihenfolge bei konstanter Zugriffszeit möglich. Daher erfolgt die Berechnung der Coulomb- und der Austausch-Korrelationsbeiträge direkt in der komprimierten Kohn-Sham-Matrix. Die Diagonalisierung der Kohn-Sham-Matrix in der Molekülorbitalbasis ist bislang nur mit der dekomprimierten Form möglich, da eine Standard-TURBOMOLE-Routine (`rdiag.f`) verwendet wird. Jedoch können die Blöcke der Kohn-Sham-Matrix, die zu einzelnen \mathbf{k} -Punkten gehören, nacheinander separat dekomprimiert und diagonalisiert werden, weil die Kohn-Sham-Matrix in der Molekülorbitalbasis bezüglich der \mathbf{k} -Punkte blockdiagonal ist. Damit ist der Speicherbedarf für die dekomprimierte Matrix bei der Berechnung von periodischen Systemen genauso klein wie für Moleküle. Darüber hinaus wurden bereits Methoden auf der Basis der Dichtematrixbereinigung (*density matrix purification*) entwickelt, siehe zum Beispiel Veröff. 163, die die komprimierte Dichtematrix direkt aus der komprimierten Kohn-Sham-Matrix konstruieren.

Eine weitere Neuerung wurde in der Methode zur numerischen Integration des Austausch-Korrelationsterms vorgenommen. Hierbei wird ein adaptives numerisches Integrationsschema [Veröff. (V)] für Moleküle und periodische Systeme gleichermaßen angewendet. Dessen Recheneffizienz und lineares Skalierungsverhalten mit der Systemgröße wird durch die Gruppierung von Netzknoten und Basisfunktionen in einer räumlichen Hierarchie, dem Oktantenbaum, erreicht. Diese Gruppierung wird für eine effiziente Rasterung vernachlässigbarer Beiträge und für die Bildung von Matrizen aus den Werten der Basisfunktionen auf den Netzknoten verwendet. Dies erlaubt die bestmögliche Ausnutzung hardware-optimierter Matrix-Matrix-Multiplikationssubroutinen, wie die der BLAS-Bibliothek.^{134,135} Die wichtige Innovation ist die Durchführung von Teilintegrationen über mehrere Levels der Hierarchie, so dass für die Netzknoten in derselben räumlichen Region die Matrizen von Basisfunktionen in verschiedenen Größen verwendet werden. Damit werden die Austausch-Korrelationsbeiträge mit Matrizen berechnet, deren Größen für die Basisfunktionen verschiedenster räumlicher Ausdehnungen optimiert sind. Die optimalen Matrixgrößen gleichen den Rechenzeitverlust, der durch vernachlässigbare Matrixeinträge bedingt und durch den lokalen Charakter der Basisfunktionen verursacht wird, mit dem Rechenzeitvorteil aus, der aus der Effizienz der Matrix-Matrix-Multiplikationen hervorgeht. Das Integrationsschema verwendet etablierte Integrationsnetze¹¹⁷ und -Gewichte.¹²⁵ Die durchgeführten Rechnungen zeigen, dass die numerische Genauigkeit den Spezifikationen¹¹⁷ entspricht und eine lineare Skalierung mit kleinem Vorfaktor für molekulare und periodische Systeme erreicht wird. Ein Vergleich zwischen dem neuen und den bereits bestehenden Integrationsverfahren, die eine hierarchische Raumaufteilung verwenden, wurde im Abschnitt 6.6 vorgenommen.

Alle Teilmethoden wurden zu einem RI-DFT-Programm zusammengefügt. Dieser Prototyp ermöglicht die Berechnung von *single point*-Energien am Γ -Punkt für Systeme mit abgeschlossenen Schalen. Für die zügige Konvergenz der *self-consistent field*-Methode wird die direkte Inversion im iterativen Unterraum^{143–146} (DIIS) angewendet. Mit dem Programm können diverse Moleküle und Isolatoren berechnet werden. Für die Berechnung von Halbleitern muss die Γ -Punkt-Version auf die Integration über die \mathbf{k} -Punkte erweitert werden. In dieser Arbeit wurde der Grundstein für ein modernes, leistungsfähiges Dichtefunktionalprogramm gelegt, das Moleküle und periodische Systeme nun auch mit RI für den Coulomb-Term methodisch einheitlich und numerisch genau beschreibt und bereits in weiten Teilen sehr effizient arbeitet, sowohl hinsichtlich der Rechenzeit als auch bezogen auf den Speicherbedarf.

Anhänge

Anhang A.

Konstanten und Einheiten

Die nachfolgende Liste enthält die Symbole und Namen der verwendeten Konstanten und Einheiten. Für Nicht-SI-Einheiten werden entsprechende Umrechnungen in SI-Einheiten gegeben.

| Symbol | Name | Zahlenwert (+ SI-Einheit) |
|---------|--------------------------------|---------------------------------------|
| Å | Längeneinheit Ångström | $1 \times 10^{-10} \text{ m}$ |
| B | Byte | |
| Bohr | atomare Längeneinheit Bohr | $5.2917706 \times 10^{-11} \text{ m}$ |
| e | Euler-Zahl | 2.7182818284... |
| eV | Elektronvolt | 96.4853365 kJ/mol |
| Hartree | atomare Energieeinheit Hartree | 2625.4995 kJ/mol |
| Hz | Hertz | |
| i | imaginäre Einheit | $\sqrt{-1}$ |
| K | Kelvin | |
| Pa | Pascal | |
| π | Kreiszahl | 3.1415926536... |
| sec | Sekunde | |

Anhang B.

Fraktionelle Koordinaten

Die fraktionellen Koordinaten sind die inneren Koordinaten einer UC, die durch die Zellvektoren **a**, **b** und **c** definiert ist. Wenn ein Raumpunkt **r** in der Basis der Zellvektoren dargestellt wird,

$$\mathbf{r} = x'\mathbf{a} + y'\mathbf{b} + z'\mathbf{c} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix}_{\text{abc}}, \quad (\text{B.1})$$

dann sind x' , y' , z' die fraktionellen Koordinaten des Raumpunkts. Die Zellvektoren definieren die Lage der UC bezüglich eines äußeren Koordinatensystems. An Stelle von **a**, **b** und **c** kann die UC mit den Zellparametern a , b , c , α , β und γ definiert werden, die vom äußeren Koordinatensystems unabhängig sind. Sie sind definiert als

$$a = |\mathbf{a}|, b = |\mathbf{b}|, c = |\mathbf{c}|, \alpha = \angle(\mathbf{b}, \mathbf{c}), \beta = \angle(\mathbf{a}, \mathbf{c}), \gamma = \angle(\mathbf{a}, \mathbf{b}) \quad . \quad (\text{B.2})$$

In dieser Arbeit sind alle UC wie folgt zum rechtshändigen kartesischen Koordinatensystem orientiert: Die Ortsvektoren **a**, **b** und **c** haben denselben Ursprung wie die Basisvektoren eines äußeren, kartesischen Koordinatensystems. **a** liegt auf der x -Achse und zeigt entlang der positiven Richtung der x -Achse. **b** liegt in der xy -Ebene, wobei die zur y -Achse kollineare Komponente von **b** in die positive Richtung der y -Achse zeigt. **c** formt mit **a** und **b** zusammen ein rechtshändiges Koordinatensystem. In 2D-Systemen gibt es nur die periodischen Richtungen **a** und **b** und in 1D-Systemen nur **a**.

Mit dieser Zellorientierung werden im Folgenden die fraktionellen Koordinaten x' , y' , z' eines Raumpunkts **r** in die kartesischen Koordinaten x , y und z transformiert. Dafür werden zunächst die Zellvektoren in kartesischen Koordinaten ausgedrückt. Für die Zellvektoren **a** und **b** gilt unmittelbar,

$$\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix}_{\text{xyz}} = \begin{pmatrix} a \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}_{\text{xyz}} \quad \text{und} \quad \mathbf{b} = \begin{pmatrix} b_x \\ b_y \\ b_z \end{pmatrix}_{\text{xyz}} = \begin{pmatrix} b \cos \gamma \\ b \sin \gamma \\ 0 \end{pmatrix}_{\text{xyz}} . \quad (\text{B.3})$$

Für die Bestimmung der kartesischen Koordinaten von **c** wird dieser Zellvektor zunächst auf die Zellvektoren **a** und **b** orthogonal projiziert,

$$\mathbf{c}^T \mathbf{a} = c_x a_x + c_y a_y + c_z a_z = c_x a = c a \cos \beta \quad (\text{B.4})$$

$$\mathbf{c}^T \mathbf{b} = c_x b_x + c_y b_y + c_z b_z = c_x b \cos \gamma + c_y b \sin \gamma = c b \cos \alpha \quad , \quad (\text{B.5})$$

wobei die kartesischen Koordinaten aus den Gln. (B.3) eingesetzt werden. Die Umstellung nach c_x und

c_y ergibt

$$c_x = c \cos \beta \quad (\text{B.6})$$

$$c_y = \frac{cb \cos \alpha - c_x b \cos \gamma}{b \sin \gamma} = c \cdot \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \gamma} \quad (\text{B.7})$$

Die Komponente c_z kann über die Bildung des Spatprodukts bestimmt werden,

$$\mathbf{a} \cdot |\mathbf{b} \times \mathbf{c}| = a_x(b_y c_z - b_z c_y) + a_y(b_z c_x - c_z b_x) + a_z(b_x c_y - b_y c_x) \quad (\text{B.8})$$

$$c_z = \frac{\mathbf{a} \cdot |\mathbf{b} \times \mathbf{c}| + a_x b_z c_y - a_y b_z c_x - a_z b_x c_y + a_z b_y c_x}{a_x b_y - a_y b_x} \quad (\text{B.9})$$

Mit den bisher bestimmten Komponenten in den Gln. (B.3), (B.6) und (B.7) lässt sich Gl. (B.9) vereinfachen auf

$$c_z = \frac{\mathbf{a} \cdot |\mathbf{b} \times \mathbf{c}|}{ab \sin \gamma} \quad (\text{B.10})$$

Das Spatprodukt entspricht dem Volumen V_{UC} der UC, das mit der folgenden Formel direkt aus den Winkeln α , β und γ berechnet werden kann:¹⁶⁴

$$V_{\text{UC}} = \mathbf{a} \cdot |\mathbf{b} \times \mathbf{c}| = abc \sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma} \quad (\text{B.11})$$

Dann ergibt sich

$$c_z = \frac{V_{\text{UC}}}{ab \sin \gamma} \quad (\text{B.12})$$

Damit sind die Zellvektoren in kartesischen Koordinaten bestimmt und können ausgehend von Gl. (B.1) für die Transformation der fraktionellen Koordinaten x' , y' , z' eines Raumpunkts in die kartesischen Koordinaten x , y , z verwendet werden,

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}_{\text{xyz}} = (\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} \quad (\text{B.13})$$

mit der Transformationsmatrix

$$(\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}) = \begin{pmatrix} a & b \cos \gamma & c \cos \beta \\ 0 & b \sin \gamma & c \cdot \frac{\cos \alpha - \cos \beta \cos \gamma}{\sin \gamma} \\ 0 & 0 & \frac{V_{\text{UC}}}{ab \sin \gamma} \end{pmatrix} \quad (\text{B.14})$$

Anhang C.

Multipolentwicklungen für Coulomb-Gittersummen

Es werden die Ladungsdichteverteilungen definiert, die in der orbitalbasierten DFT unter Verwendung von atomzentrierten Basisfunktionen auftreten. Im Coulomb-Term des Dichtefunktionals werden die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen diesen Ladungsdichteverteilungen berechnet. Ein Teil der Coulomb-Wechselwirkungen kann mit der Multipolmethode berechnet werden, die hier vorgestellt wird. Es wird gezeigt, wie die Multipolmethode für Systeme mit periodischen Randbedingungen eingesetzt werden kann, um die Gittersummen der weitreichenden Coulomb-Wechselwirkungen effizient zu berechnen. Das Konvergenzverhalten dieser Gittersummen und deren Invarianz bei Gittertranslationen werden diskutiert. Es stellt sich heraus, dass die Translationsinvarianz nur dann sichergestellt ist, wenn die Gittersummen von Systemen mit drei periodischen Richtungen (3D-Systeme) einer Dipolkorrektur unterworfen werden. Die Durchführung der Dipolkorrektur wird ebenfalls in diesem Anhang vorgestellt. Der Anhang schließt mit den Beweisen von wichtigen Eigenschaften der Momente und Transformationen ab, die in der Multipolmethode Verwendung finden.

C.1. Ladungsdichteverteilungen

Die Ladungsdichteverteilung oder kurz die Ladungsverteilung ρ stellt die Wahrscheinlichkeitsdichte einer Ladung Q an den Orten \mathbf{r} als räumliche Verteilungsfunktion $\rho(\mathbf{r})$ dar. Es gilt

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = Q \quad . \quad (\text{C.1})$$

Daher wird Q auch als Nettoladung bezeichnet. Ist die Nettoladung ungleich Null, dann wird die Ladungsverteilung als (elektrisch) geladen bezeichnet. Ist die Nettoladung gleich Null, dann heißt die Ladungsverteilung (elektrisch) neutral oder ungeladen. Periodische Ladungsverteilungen ρ werden in Zellladungsverteilungen $\rho^{\mathbf{L}}$ zerlegt,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{L}} \rho^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) \quad , \quad (\text{C.2})$$

wie bereits für die Elektronendichte und die Kernladungsverteilung gezeigt [Gln. (3.7) und (3.16)]. Die in dieser Arbeit verwendeten Zellladungsverteilungen $\rho^{\mathbf{L}}$ sind Linearkombinationen von *Basisverteilungen* $u_i^{\mathbf{L}}(\mathbf{r})$,

$$\rho^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) = \sum_i a_i u_i^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) \quad . \quad (\text{C.3})$$

Es gibt drei Typen von Basisverteilungen: Punktladungen (Kernladungen) $q_{\mu}^{\mathbf{L}}$, Basisfunktionen $\xi_{\mu}^{\mathbf{L}}$ [Gl. (3.5)] und Produkte $\sigma_{\mu\nu}^{\mathbf{L},\mathbf{L}'}$ von Basisfunktionen,

$$q_{\mu}^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) = Z_{\mu} \cdot \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{L}) \quad (\text{C.4})$$

$$\sigma_{\mu\nu}^{\mathbf{L},\mathbf{L}'}(\mathbf{r}) = \xi_{\mu}^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) \xi_{\nu}^{\mathbf{L}'}(\mathbf{r}) \quad (\text{C.5})$$

mit der Kernladung Z_μ und der Dirac-Deltafunktion δ . Der Ort $\mathbf{R}_\mu + \mathbf{L}$ wird für eine Punktladung $q_\mu^{\mathbf{L}}$ bzw. eine Basisfunktion $\xi_\mu^{\mathbf{L}}$ als ihr Zentrum $\mathbf{P}_\mu^{\mathbf{L}}$ definiert. Ein Produkt $\sigma_{\mu\nu}^{\mathbf{L}+\mathbf{L}'}$ besitzt mehrere Zentren $\mathbf{P}_{\mu\kappa;\nu\lambda}^{\mathbf{L},\mathbf{L}+\mathbf{L}'}$ auf der Verbindungsgeraden zwischen den Zentren $\mathbf{P}_\mu^{\mathbf{L}}$ und $\mathbf{P}_\nu^{\mathbf{L}+\mathbf{L}'}$ der konstituierenden Basisfunktionen ξ aufgrund der zugehörigen Produkte $\phi_{\mu\kappa}^{\mathbf{L}} \times \phi_{\nu\lambda}^{\mathbf{L}+\mathbf{L}'}$ von primitiven CGTF [vgl. Gl. (3.5) und (3.6)],

$$\begin{aligned} \mathbf{P}_{\mu\kappa;\nu\lambda}^{\mathbf{L},\mathbf{L}+\mathbf{L}'} &= \frac{\zeta_{\mu\kappa}\mathbf{P}_\mu^{\mathbf{L}} + \zeta_{\nu\lambda}\mathbf{P}_\nu^{\mathbf{L}+\mathbf{L}'}}{\zeta_{\mu\kappa} + \zeta_{\nu\lambda}} \\ &= \mathbf{P}_\mu^{\mathbf{L}} - \frac{\zeta_{\mu\kappa}}{\zeta_{\mu\kappa} + \zeta_{\nu\lambda}}(\mathbf{P}_\mu^{\mathbf{L}} - \mathbf{P}_\nu^{\mathbf{L}+\mathbf{L}'}) \end{aligned} \quad \text{mit } \kappa = 1, \dots, n_\mu \text{ und } \lambda = 1, \dots, n_\nu \quad (\text{C.6})$$

Die Zentren der Basisverteilungen $u_i^{\mathbf{L}}$ werden allgemein mit $\mathbf{P}_i^{\mathbf{L}}$ bezeichnet.

C.2. Momente und Multipolentwicklung

Die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkung $(\rho_1^0|\rho_2^{\mathbf{L}})$ [Gl. (5.54)] zwischen den Ladungsverteilungen ρ_1^0 und $\rho_2^{\mathbf{L}}$ wird mit zunehmender Systemgröße zum zeitbestimmenden Rechenschritt in Dichtefunktionalmethoden.⁷¹ Denn wie das Einsetzen von Gl. (C.3) in den Ausdruck für die Coulomb-Wechselwirkung zeigt,

$$(\rho_1^0|\rho_2^{\mathbf{L}}) = \sum_{ij} a_{i1}a_{j2}(u_{i1}^0|u_{j2}^{\mathbf{L}}) \quad , \quad (\text{C.7})$$

steigt die Zahl von Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Basisverteilungen u_{i1}^0 und $u_{j2}^{\mathbf{L}}$ mit zunehmender Systemgröße quadratisch, da die Zahl der Basisverteilungen für große Systeme linear mit der Systemgröße zunimmt. Direkte Integrationsschemata^{38,98} berechnen die Integrale $(u_{i1}^0|u_{j2}^{\mathbf{L}})$ einzeln. Damit skaliert der Rechenaufwand quadratisch mit der Systemgröße.

Für große Systeme wird dieser Aufwand durch die Verwendung der Multipolmethode reduziert.^{68,69,165} Diese Methode entwickelt die Coulomb-Wechselwirkung näherungsweise,

$$(\rho_1^0|\rho_2^{\mathbf{L}}) = \sum_{\ell=0}^{\infty} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \omega_{\ell m}[\rho_1^0]\mu_{\ell m}[\rho_2^{\mathbf{L}}] + \varepsilon \quad , \quad (\text{C.8})$$

in den Multipolmomenten $\omega_{\ell m}$ von ρ_1^0 und den Potentialmomenten $\mu_{\ell m}$ von $\rho_2^{\mathbf{L}}$. Die Momente einer Ladungsverteilung $\rho^{\mathbf{L}}$ sind definiert als

$$\omega_{\ell m}[\rho^{\mathbf{L}}] = \int \rho^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) O_{\ell m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{C.9})$$

$$\mu_{\ell m}[\rho^{\mathbf{L}}] = \int \rho^{\mathbf{L}}(\mathbf{r}) M_{\ell m}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{C.10})$$

mit den Ordnungen ℓ und den Orientierungsindizes m sowie den Funktionen

$$O_{\ell m}(\mathbf{r}) = \frac{r^\ell}{(\ell+m)!} P_{\ell m}(\cos \theta) e^{-im\phi} \quad (\text{C.11})$$

$$M_{\ell m}(\mathbf{r}) = \frac{(\ell-m)!}{r^{\ell+1}} P_{\ell m}(\cos \theta) e^{im\phi} \quad , \quad (\text{C.12})$$

die die assoziierten Legendre-Polynome $P_{\ell m}$ enthalten. Die $P_{\ell m}$ sind mit Rekursionsbeziehungen⁸⁹ effizient berechenbar. Die Größe ε in der Gl. (C.8) stellt den Fehler der Multipolentwicklung dar, der auf der

Durchdringung der Ladungsverteilungen ρ_1^0 und ρ_2^L beruht. Die Effizienz der Multipolmethode besteht darin, dass die Momente der Ladungsverteilungen ρ_1^0 und ρ_2^L sich aus den Momenten der Basisverteilungen zusammensetzen,

$$\omega_{\ell m}[\rho^L] = \sum_i a_i \omega_{\ell m}[u_i^L] \quad (\text{C.13})$$

$$\mu_{\ell m}[\rho^L] = \sum_i a_i \mu_{\ell m}[u_i^L] \quad . \quad (\text{C.14})$$

Damit steigt der Aufwand zur Berechnung der Momente ω und μ von ρ_1^0 und ρ_2^L linear mit der Systemgröße. Die Anzahl der Operationen in der Multipolentwicklung [Gl. (C.8)] ist unabhängig von der Systemgröße, so dass bei Verwendung der Multipolmethode der Aufwand zur Berechnung von $(\rho_1^0|\rho_2^L)$ insgesamt linear skaliert. Eine detaillierte Darstellung für die effiziente Berechnung der Momente von Basisfunktionen und deren Produkten befindet sich in Veröff. 51.

Es gibt jedoch Einschränkungen für die Berechnung der Coulomb-Wechselwirkung $(\rho_1^0|\rho_2^L)$ mit der Multipolmethode. Nur für ausreichend separierte Ladungsverteilungen ρ_1^0 und ρ_2^L konvergiert die Multipolentwicklung mit der vorgegebenen Genauigkeit. Die Multipolentwicklung [Gl. (C.8)] konvergiert für die Ladungsverteilungen ρ_1^0 und ρ_2^L , die nach Gl. (C.3) definiert sind, dann und nur dann, wenn^{68,69}

$$|\mathbf{P}_{i1}^0| < |\mathbf{P}_{j2}^L| \quad \forall i, j \quad \Leftrightarrow \quad \Delta P_{12} = \min_{i,j} (|\mathbf{P}_{j2}^L| - |\mathbf{P}_{i1}^0|) > 0 \quad (\text{C.15})$$

mit den Zentren \mathbf{P}_{i1}^0 und \mathbf{P}_{j2}^L der Basisverteilungen u_{i1}^0 von ρ_1^0 und u_{j2}^L von ρ_2^L . Ist das Kriterium (C.15) erfüllt, dann konvergiert die Multipolentwicklung mit einem Fehler ε , der mit steigendem ΔP_{12} abnimmt. Das zeigt, dass der Fehler ε vom Ausmaß der Durchdringung von ρ_1^0 und ρ_2^L abhängt. Wenn eine obere Grenze für ε vorgegeben wird, dann darf die Durchdringung einen Schwellwert nicht überschreiten, was zum Beispiel durch die Zuweisung von Ausdehnungsradien r_i zu den Basisverteilungen u_i sichergestellt werden kann. Dafür werden auf das Zentrum \mathbf{P}_μ^L jeder Basisfunktion eine Sphäre mit den Radius r_μ [Gl. (6.11)] und auf die Zentren $\mathbf{P}_{\mu\kappa;\nu\lambda}^{L,L+L'}$ jedes Basisfunktionenprodukts Sphären mit den Radien $r_{\mu\kappa;\nu\lambda}^{L'}$ zentriert,⁵¹

$$r_{\mu\kappa;\nu\lambda}^{L'} = \sqrt{\frac{-\ln \varepsilon + \ln S_{\mu\kappa;\nu\lambda}^{L'} + 0.5 \cdot \zeta_{\mu\kappa} \zeta_{\nu\lambda}}{\zeta_{\mu\kappa} + \zeta_{\nu\lambda}}} \quad (\text{C.16})$$

mit den Exponenten ζ der CGTF φ aus Gl. (3.6) und mit dem Überlappungsintegral

$$S_{\mu\kappa;\nu\lambda}^{L'} = \int \varphi_{\mu\kappa}^0(\mathbf{r}) \varphi_{\nu\lambda}^{L'}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad . \quad (\text{C.17})$$

Der Fehler der Multipolentwicklung [Gl. (C.8)] aufgrund der Durchdringung von ρ_1^0 und ρ_2^L liegt höchstens in der Größenordnung ε , wenn unter Verwendung der Ausdehnungsradien gilt:

$$|\mathbf{P}_{i1}^0| + r_{i1} < |\mathbf{P}_{j2}^L| - r_{j2} \quad \forall i, j \quad \Leftrightarrow \quad |\mathbf{P}_{j2}^L| - |\mathbf{P}_{i1}^0| > r_{i1} + r_{j2} \quad \forall i, j. \quad (\text{C.18})$$

Da Punktladungen keine Ausdehnung besitzen, gilt für sie $r_i = 0$. Demnach durchdringen sich reine Punktladungsverteilungen nicht, wenn das Kriterium (C.18) erfüllt ist, und die Multipolentwicklung [Gl. (C.8)] konvergiert ohne Fehler ε . Die Ergebnisse in dieser Arbeit beruhen auf Berechnungen mit einer Fehlergrenze von $\varepsilon = 10^{-9}$ Hartree.

Ein zusätzlicher Fehler τ tritt durch den Abbruch einer konvergenten Multipolentwicklung bei einer

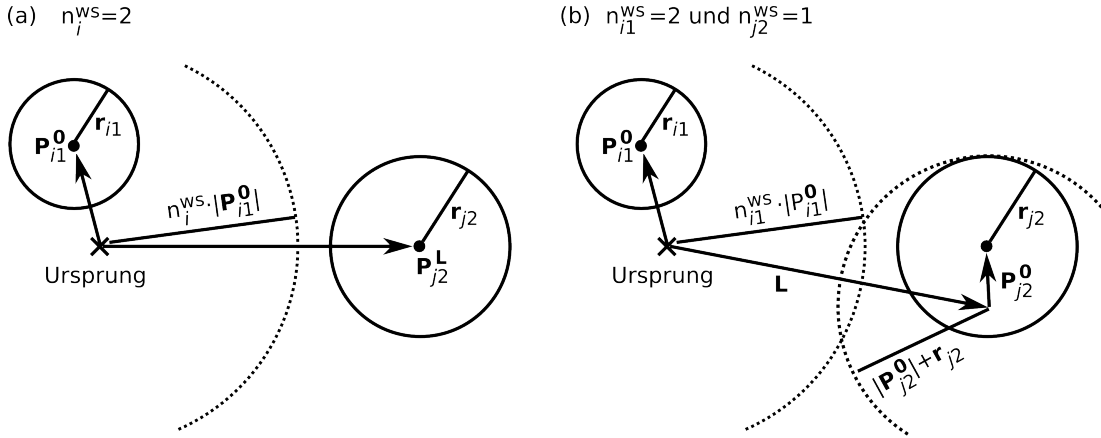


Abbildung C.1.: Schema zu den Radien, die für die Genauigkeitskriterien der Multipolentwicklung herangezogen werden. (a) Radien des Kriteriums (C.20), (b) Radien des Kriteriums (C.23).

endlichen Ordnung ℓ_{\max} auf,

$$(\rho_1^0 | \rho_2^L) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \omega_{\ell m}[\rho_1^0] \mu_{\ell m}[\rho_2^L] + \tau + \varepsilon \quad . \quad (C.19)$$

Der Fehler τ wird groß, wenn ℓ_{\max} relativ klein ist oder die Reihe nur langsam mit steigendem ℓ_{\max} konvergiert. Das tritt ein, wenn die Gl. (C.18) zwar erfüllt ist, jedoch der radiale Zentrenabstand $|\mathbf{P}_{j2}^L| - |\mathbf{P}_{i1}^0|$ im Vergleich zum Betrag $|\mathbf{P}_{i1}^0|$ sehr klein ist. Der Fehler τ wird bei endlicher Ordnung ℓ_{\max} vernachlässigbar, wenn die Zentren \mathbf{P}_{j2}^L von ρ_2^L noch weiter von den Zentren \mathbf{P}_{i1}^0 von ρ_1^0 entfernt liegen als zur Verhinderung einer Divergenz der Multipolentwicklung nötig ist. Das kann durch Einführen eines Parameters n_i^{ws} (ws steht für *well-separateness*^{68,69,165}) in das Genauigkeitskriterium (C.18) vorgenommen werden (Abb. C.1),

$$\max_i \left(|\mathbf{P}_{i1}^0| + r_{i1}, n_i^{ws} |\mathbf{P}_{i1}^0| \right) < \min_j \left(|\mathbf{P}_{j2}^L| - r_{j2} \right) \quad \text{mit } n_i^{ws} \geq 1 \quad . \quad (C.20)$$

Der konkrete Wert für n_i^{ws} hängt von der gewünschten Genauigkeit ab. Im Forschungsbericht von GREENGARD¹⁶⁵ (siehe dort unter Theorem 3.5.5) wird die Abschätzung

$$\ell_{\max} = -\log_{n_i^{ws}}(\tau) \Leftrightarrow \tau = (n_i^{ws})^{-\ell_{\max}} \quad (C.21)$$

für Punktladungsverteilungen hergeleitet. Die Multipolentwicklungen, auf denen die Ergebnisse dieser Arbeit beruhen, verwenden $\ell_{\max} = 20$ und $n_i^{ws} = 3$ für die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Kernladungen (Punktladungen). Damit liegt τ in der Größenordnung von 10^{-10} . Für die Coulomb-Wechselwirkungen zwischen den Kernladungen und Basisfunktionen(produkten) wird $n_i^{ws} = 2$ verwendet sowie für die Wechselwirkungen zwischen Basisfunktionen(produkten) untereinander $n_i^{ws} = 1$.

Die Potentialmomente einer Ladungsverteilung ρ_2^L können durch eine Verschiebungstransformation^{69,165} aus den Multipolmomenten von ρ_2^0 berechnet werden,

$$\mu_{\ell m}[\rho_2^L] = (-1)^\ell \sum_j \sum_{k=-j}^j M_{\ell+j, m+k}(-\mathbf{L}) \omega_{jk}[\rho_2^0] \quad (C.22)$$

mit den Funktionen M aus Gl. (C.12). Die Multipolentwicklung in Gl. (C.19) ergibt unter Verwendung derart gebildeter Potentialmomente nur dann vernachlässigbare Fehler τ und ε , wenn der Verschiebungsvektor \mathbf{L} größer ist als die Ausdehnungen r_1^{\max} und r_2^{\max} der Ladungsverteilungen ρ_1^0 bzw. ρ_2^0 ,

$$|\mathbf{L}| > r_1^{\max} + r_2^{\max} \quad (\text{C.23})$$

mit

$$r_\alpha^{\max} = \max_i \left(|\mathbf{P}_{i\alpha}^0| + r_{i\alpha}, n_{i\alpha}^{\text{ws}} \cdot |\mathbf{P}_{i\alpha}^0| \right) \quad \text{und } \alpha = 1, 2, \quad (\text{C.24})$$

wobei die Zentren \mathbf{P}_{i1}^0 der konstituierenden Basisverteilungen u_{i1} von ρ_1^0 (Abschnitt C.1) Ortsvektoren vom Ursprung sind, wohingegen die Ortsvektoren der Zentren \mathbf{P}_{i2}^0 der u_{i2} von ρ_2^0 dem Endpunkt des Verschiebungsvektors \mathbf{L} entspringen (Abb. C.1). Die Ausdehnungsradien $r_{i\alpha}$ der Basisverteilungen $u_{i\alpha}$ sind in den Gln. (6.11) und (C.16) definiert. Der Parameter $n_{i\alpha}^{\text{ws}}$ stellt wie n_i^{ws} im Kriterium (C.20) sicher, dass der Fehler τ in der abgebrochenen Multipolentwicklung [Gl. (C.19)] vernachlässigbar ist. Mit der Näherung

$$n_i^{\text{ws}} \approx n_{i1}^{\text{ws}} + n_{i2}^{\text{ws}} - 1 \quad (\text{C.25})$$

wird für Kernladungen (Punktladungen) der Wert $n_{i\alpha}^{\text{ws}} = 2$ gewählt und für Basisfunktionen sowie Basisfunktionenprodukte der Wert $n_{i\alpha}^{\text{ws}} = 1$.

C.3. Gittersummen

Die Gittersumme $(\rho_1^0 | \sum_{\mathbf{L}} \rho_2^{\mathbf{L}})$ [Gl. (5.51)] wird in einen NF- und einen FF-Beitrag [Gl. (5.53)] aufgeteilt. Der NF-Beitrag wird mit analytischen Integrationsmethoden^{38,98} und der FF-Beitrag wird mit der Multipolmethode berechnet. Dafür muss das Kriterium (C.23) zwischen der Zellladungsverteilung ρ_1^0 und jeder Zellladungsverteilung $\rho_2^{\mathbf{L}}$ des FF erfüllt sein, so dass der FF-Beitrag mit genügender Genauigkeit durch eine Multipolentwicklung beschrieben wird,

$$(\rho_1^0 | \sum_{\mathbf{L}} \rho_2^{\mathbf{L}}) = \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \omega_{\ell m} [\rho_1^0] \mu_{\ell m} [\sum_{\mathbf{L}} \rho_2^{\mathbf{L}}] \quad , \quad (\text{C.26})$$

wobei der Koordinatenursprung für die Berechnung der Multipolmomente im Zentrum der UC liegt. Die Potentialmomente der FF-Ladungsverteilung werden mit einem Gitteroperator S aus den Multipolmomenten einer Ladungsverteilung ρ_2^0 erzeugt,

$$\mu_{\ell m} [\sum_{\mathbf{L}} \rho_2^{\mathbf{L}}] = \mu_{\ell m}^{\text{FF}} = (-1)^\ell \sum_{j=0}^{\infty} \sum_{k=-j}^j S_{\ell+j, m+k} \omega_{jk} [\rho_2^0] \quad , \quad (\text{C.27})$$

wobei die Operatorelemente $S_{\ell m}$ vom Bravais-Gitter und von der NF-FF-Aufteilung abhängen. Der Gitteroperator S ist ein bis zur gewünschten Genauigkeit konvergiertes Glied $S^{(n)}$ der folgenden Rekursion,^{60,63}

$$S_{\ell m}^{(0)} = B_{\ell m}^{(0)} \quad (\text{C.28})$$

$$S_{\ell m}^{(n)} = \sum_{j=0}^{j_{\max}} \sum_{k=-j}^j \frac{S_{j+\ell, k+m}^{(n-1)} A_{jk}^{(0)}}{3^{j+\ell+1}} + B_{\ell m}^{(0)} \quad (\text{C.29})$$

mit den Transformationen $A^{(0)}$ und $B^{(0)}$. Da die Multipolentwicklung in Gl. (C.26) bei der Ordnung ℓ_{\max} abgebrochen wird, werden die Elemente $S_{\ell m}$ in Gl. (C.27) nur bis zur Ordnung $2 \times \ell_{\max}$ benötigt. Daher

wird in der Rekursionsformel der Gl. (C.29) die Summationsgrenze j_{\max} entsprechend angepasst, damit die $S_{\ell m}^{(n-1)}$ aus dem vorangehenden Rekursionsschritt die Ordnung $2 \times \ell_{\max}$ nicht überschreiten,

$$j_{\max} = \min(\ell_{\max}, 2\ell_{\max} - \ell) \quad . \quad (\text{C.30})$$

Die Koeffizienten der Transformation $A^{(0)}$ sind definiert als

$$A_{\ell m}^{(0)} = \sum_{-n_a \leq i \leq n_a} \sum_{-n_b \leq j \leq n_b} \sum_{-n_c \leq k \leq n_c} O_{\ell m}(i \cdot \mathbf{a} + j \cdot \mathbf{b} + k \cdot \mathbf{c}) = \sum_{\mathbf{L}}^{\text{SC3}} O_{\ell m}(\mathbf{L}) \quad (\text{C.31})$$

mit den Zellvektoren \mathbf{a} , \mathbf{b} und \mathbf{c} sowie den Komponenten n_a , n_b und n_c des Vektors \mathbf{n}^{UC} , der die Periodizität des Systems wiedergibt,

$$\mathbf{n}^{\text{UC}}(1\text{D}) = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{n}^{\text{UC}}(2\text{D}) = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \mathbf{n}^{\text{UC}}(3\text{D}) = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{C.32})$$

Die so durchlaufene Menge von Gittersvektoren $\mathbf{L} = i \cdot \mathbf{a} + j \cdot \mathbf{b} + k \cdot \mathbf{c}$ wird in Gl. (C.31) als Menge SC3 zusammengefasst, d.h. als Menge der Gittervektoren einer Superzelle, die dreimal größer als die UC ist. Die Koeffizienten der Transformation $B^{(0)}$ sind definiert als

$$B_{\ell m}^{(0)} = \sum_{\mathbf{L}}^{\text{FFZ1}} M_{\ell m}(\mathbf{L}) \quad (\text{C.33})$$

mit den Gittervektoren \mathbf{L} in der ersten FF-Zone (FFZ1). Jedes \mathbf{L} dieser Zone befindet sich sowohl im FF als auch im dreifach vergrößerten NF.

Der Gitteroperator S ist formal die Summe aller Verschiebungstransformationen aus Gl. (C.22) mit den Gittervektoren \mathbf{L} im FF. Die Zahl der Gittervektoren im FF ist dabei sehr groß, aber endlich, denn S wird mit der Rekursion aus Gl. (C.29) in einer endlichen Zahl von Schritten berechnet.

C.4. Konvergenz und Invarianz von Gittersummen

Die Coulomb-Gittersummen $(\rho_1^0 | \sum_{\mathbf{L}} \rho_2^{\mathbf{L}})$ werden in den NF- und den FF-Beitrag unterteilt [Gl. (5.53)]. Für den FF-Beitrag erzeugt der Gitteroperator S ein endlich ausgedehntes, wenn auch beliebig großes, Kristallmodell für die Zelladungsverteilung ρ_2^0 . Die äußere Form dieses Modells hängt von der Wahl des NF ab. Deshalb gibt es im Kristallmodell genauso wie im NF zu jeder Zelle mit Gittervektor \mathbf{L} eine Zelle mit Gittervektor $-\mathbf{L}$. Damit die Gittersummen dieses Kristallmodells als Gittersummen des periodischen Systems in der Berechnung des Coulomb-Terms verwendet werden können, müssen zwei Kriterien erfüllt sein. Erstens, die Gittersumme des Kristallmodells muss konvergieren (*Konvergenzkriterium*). Zweitens, die Gittersumme $(\rho_1^{\mathbf{L}'} | \sum_{\mathbf{L}} \rho_2^{\mathbf{L}})$ muss für alle Gittervektoren \mathbf{L}' im Inneren des Kristallmodells zum Grenzwert $(\rho_1^0 | \sum_{\mathbf{L}} \rho_2^{\mathbf{L}})$ streben, wenn die Größe des Kristalls zunimmt (*Translationsinvarianz*). In diesem Abschnitt wird untersucht, welche Gittersummen das Konvergenzkriterium und die Translationsinvarianz erfüllen und demnach in der Berechnung des Coulomb-Terms unter periodischen Randbedingungen verwendet werden dürfen.

Divergiert der FF-Beitrag einer Coulomb-Gittersumme, der mit der Multipolmethode berechnet wird, auch dann, wenn das Kriterium (C.23) erfüllt ist, so erfüllt sie nicht das Konvergenzkriterium. Es gibt darüber hinaus Gittersummen, die bedingt konvergieren, d.h. gegen jeden beliebigen Grenzwert streben abhängig von der Reihenfolge der Summanden. Für diese Gittersummen werden in Abhängigkeit

der gewählten NF-FF-Aufteilung unterschiedliche Grenzwerte erhalten. Schließlich gibt es diejenigen Gittersummen, die absolut konvergieren, d.h. bei beliebiger Wahl des NF demselben Grenzwert zustreben. Um das Konvergenzverhalten von Coulomb-Gittersummen zu untersuchen, wird der FF-Beitrag als Multipolentwicklung gemäß Gl. (C.26) dargestellt,

$$(\rho_1^0 | \sum_L \rho_2^L) = (\rho_1^0 | \sum_L^{\text{NF}} \rho_2^L) + \omega_{00}[\rho_1^0] \mu_{00}^{\text{FF}} + \sum_{m=-1}^1 \omega_{1m}[\rho_1^0] \mu_{1m}^{\text{FF}} + \sum_{\ell=2}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \omega_{\ell m}[\rho_1^0] \mu_{\ell m}^{\text{FF}} . \quad (\text{C.34})$$

Die Potentialmomente μ der nullten und der ersten Ordnung werden mit dem Gitteroperator S und den Multipolmomenten ω der Zellladungsverteilung ρ_2^0 entwickelt [vgl. Gl. (C.27)],

$$\mu_{00}^{\text{FF}} = S_{00} \omega_{00}[\rho_2^0] + \sum_{k=-1}^1 S_{1k} \omega_{1k}[\rho_2^0] + \sum_{k=-2}^2 S_{2k} \omega_{2k}[\rho_2^0] + \dots \quad (\text{C.35})$$

$$\mu_{1,-1}^{\text{FF}} = - \left(S_{1,-1} \omega_{00}[\rho_2^0] + S_{2,-2} \omega_{1,-1}[\rho_2^0] + S_{2,-1} \omega_{10}[\rho_2^0] + S_{20} \omega_{11}[\rho_2^0] + \dots \right) \quad (\text{C.36})$$

$$\mu_{1,0}^{\text{FF}} = - \left(S_{1,0} \omega_{00}[\rho_2^0] + S_{2,-1} \omega_{1,-1}[\rho_2^0] + S_{2,0} \omega_{10}[\rho_2^0] + S_{21} \omega_{11}[\rho_2^0] + \dots \right) \quad (\text{C.37})$$

$$\mu_{1,1}^{\text{FF}} = - \left(S_{1,1} \omega_{00}[\rho_2^0] + S_{2,0} \omega_{1,-1}[\rho_2^0] + S_{2,1} \omega_{10}[\rho_2^0] + S_{22} \omega_{11}[\rho_2^0] + \dots \right) . \quad (\text{C.38})$$

Das Konvergenzverhalten der Gittersumme $(\rho_1^0 | \sum_L \rho_2^L)$ in Gl. (C.34) wird unter anderem durch die Koeffizienten des Gitteroperators S bestimmt. Die Anwendung der Rekursion in Gl. (C.29) auf 1D-, 2D- und 3D-Systeme legt folgendes Konvergenzverhalten der Koeffizienten $S_{\ell m}$ abhängig von der Ordnung ℓ nahe. S_{00} divergiert für 1D-, 2D- und 3D-Systeme.⁶³ Die S_{1m} sind immer Null (siehe Abschnitt C.6, Beweis C.3) und die S_{2m} konvergieren für 1D- und 2D-Systeme absolut sowie für 3D-Systeme bedingt.⁶³ Die $S_{\ell>2,m}$ konvergieren absolut.⁶³

Das Konvergenzverhalten einer Gittersumme hängt darüber hinaus von den Multipolmomenten der Ladungsverteilungen ρ_1^0 und ρ_2^0 ab. Denn divergente und bedingt konvergente Elemente $S_{\ell m}$ können bei der Gittersummenberechnung durch verschwindende Multipolmomente eliminiert werden. Zuerst wird der Einfluss der Multipolmomente der Ladungsverteilung ρ_2^0 diskutiert. Diese Multipolmomente beeinflussen das Konvergenzverhalten der Potentialmomente $\mu_{\ell m}^{\text{FF}}$ [Gl. (C.27)], wie beispielsweise in den Gln. (C.35) bis (C.38) erkennbar ist. Nehmen dort die Multipolmomente $\omega_{\ell m}[\rho_2^0]$ von nullter bis zweiter Ordnung den Wert Null an, so entfallen divergente oder bedingt konvergente Elemente des Gitteroperators S . Die Auswirkungen der verschwindenden Multipolmomente $\omega_{\ell m}[\rho_2^0]$ auf das Konvergenzverhalten der Potentialmomente ist in Tab. C.1 zusammengefasst. Außerdem haben die Multipolmomente der lokalen Ladungsverteilung ρ_1^0 ebenfalls Einfluss auf das Konvergenzverhalten der Gittersumme. Wenn die Multipolmomente $\omega_{\ell m}[\rho_1^0]$ Null sind, dann spielen die (möglicherweise divergenten oder bedingt konvergenten) Potentialmomente $\mu_{\ell m}^{\text{FF}}$ aufgrund der Produktbildung $\omega_{\ell m}[\rho_1^0] \times \mu_{\ell m}^{\text{FF}}$ in Gl. (C.34) keine Rolle mehr. In dieser Arbeit wird nur zwischen den Fällen $\omega_{00}[\rho_1^0] \neq 0$ und $\omega_{00}[\rho_1^0] = 0$ unterschieden. Für diese ist das Konvergenzverhalten der Gittersummen in Tab. C.2 dargestellt.

Mit der Tab. C.2 können die Gittersummen klassifiziert werden, die zur Berechnung des Coulomb-Terms unter Verwendung der RI-Methode benötigt werden (LPHF = ladungsprojizierte Hilfsfunktionen):

| Gittersumme | Gleichung | Typ (1D/2D bzw. 3D) |
|---|-----------|---------------------|
| $V_{\perp, \alpha\beta}$ (Zweizentren-ERI von LPHF) | (5.31) | 4 bzw. 10 |
| $\gamma_{\perp \alpha}$ (Dreizentren-ERI von LPHF) | (5.32) | 2 bzw. 6 |
| $\eta_{\perp \alpha}$ (Zweizentren-ERI von LPHF) | (5.33) | 2 bzw. 6 |
| J (Coulomb-Energie) | (5.46) | 4 bzw. 10 |
| $J_{\mu\nu}^L$ (Coulomb-Matrix) | (5.48) | 2 bzw. 6 |

Tabelle C.1.: Konvergenzverhalten der Potentialmomente μ des FF.

| Periodizität | $\omega_{\ell m}[\rho_2^0] = 0$ | divergent | bedingt konvergent | absolut konvergent |
|--------------|---|------------|----------------------|------------------------|
| 1D, 2D: | keine | μ_{00} | | $\mu_{\ell \geq 1, m}$ |
| | ω_{00} | | | $\mu_{\ell \geq 0, m}$ |
| 3D: | keine | μ_{00} | μ_{1m}, μ_{2m} | $\mu_{\ell \geq 3, m}$ |
| | ω_{00} | | μ_{00}, μ_{1m} | $\mu_{\ell \geq 2, m}$ |
| | ω_{00}, ω_{1m} | | μ_{00} | $\mu_{\ell \geq 1, m}$ |
| | $\omega_{00}, \omega_{1m}, \omega_{2m}$ | | | $\mu_{\ell \geq 0, m}$ |

Tabelle C.2.: Konvergenzverhalten der Gittersumme $(\rho_1^0 | \sum_L \rho_2^L)$

| Periodizität | Typ | $\omega_{\ell m}[\rho_1^0] = 0$ | $\omega_{\ell m}[\rho_2^0] = 0$ | Konvergenzverhalten |
|--------------|-----|---------------------------------|---|---------------------|
| 1D, 2D: | 1 | keine | keine | divergent |
| | 2 | keine | ω_{00} | absolut konvergent |
| | 3 | ω_{00} | keine | absolut konvergent |
| | 4 | ω_{00} | ω_{00} | absolut konvergent |
| 3D: | 5 | keine | keine | divergent |
| | 6 | keine | ω_{00} | bedingt konvergent |
| | 7 | keine | ω_{00}, ω_{1m} | bedingt konvergent |
| | 8 | keine | $\omega_{00}, \omega_{1m}, \omega_{2m}$ | absolut konvergent |
| | 9 | ω_{00} | keine | bedingt konvergent |
| | 10 | ω_{00} | ω_{00} | bedingt konvergent |
| | 11 | ω_{00} | ω_{00}, ω_{1m} | absolut konvergent |

Laut Tab. C.2 erfüllen diese Gittersummen das Konvergenzkriterium, jedoch erfüllen sie im 3D-Fall nicht die Translationsinvarianz wie Untersuchungen^{55,56,166–168} gezeigt haben, weil ρ_2^0 Dipolmomente aufweist. Damit die Dipolmomente der Ladungsverteilung ρ_2^0 verschwinden und die 3D-Coulomb-Gittersummen invariant sind, muss eine *Dipolkorrektur* auf ρ_2^0 angewendet werden (siehe Abschnitt C.5). Durch diese Korrektur gehen die Gittersummen der Typen 6 und 10 in die translationsinvarianten Gittersummen der Typen 7 und 11 über. Dabei bleiben die Gittersummen des Typs 7 bedingt konvergent⁵⁴ und hängen von der Wahl des NF ab. Das betrifft die Elemente $\gamma_{\perp\alpha}$, $\eta_{\perp\alpha}$ und $J_{\mu\nu}^{\mathbf{L}'}$. Deshalb muss für diese Gittersummen ein gemeinsames NF verwendet werden, wenn sie gemeinsam in einer Gleichung oder in einem Gleichungssystem verwendet werden [vgl. Gln. (5.42) und (5.50)]. Nach Anwendung der Dipolkorrektur ist die Coulomb-Energie eine Gittersumme des Typs 11 und absolut konvergent. Somit sind die Coulomb-Energien von Systemen mit gleicher chemischer Zusammensetzung direkt vergleichbar.

C.5. Dipolkorrektur

Wenn die Zellladungsverteilung ρ_2^0 Dipolmomente ungleich Null aufweist, dann entsteht auf der Kristalloberfläche eines makroskopischen Kristallmodells eine Oberflächenladungsverteilung mit Dipolmomenten. Die Dipolmomente des Kristallmodells führen zur Abhängigkeit der Gittersumme ($\rho_1^{\mathbf{L}'} | \sum_{\mathbf{L}} \rho_2^{\mathbf{L}}$) von der Position \mathbf{L}' der Zellladungsverteilung $\rho_1^{\mathbf{L}'}$ im Inneren des Kristallmodells. Damit die Gittersumme für alle \mathbf{L}' mit zunehmender Kristallgröße gegen den gleichen Grenzwert strebt, muss die Oberflächenladungsverteilung so verändert werden, dass die Dipolmomente verschwinden.

Das gelingt beispielsweise durch das Einführen einer zusätzlichen Punktladungsverteilung ρ_{dip}^0 auf den Grenzflächen der UC.⁵⁶ ρ_{dip}^0 besteht aus sechs Punktladungen,

$$\rho_{\text{dip}}^0(\mathbf{r}) = \sum_{i=a,b,c} q_i (-\delta(\mathbf{R}_i - \mathbf{r}) + \delta(-\mathbf{R}_i - \mathbf{r})) \quad , \quad (\text{C.39})$$

wobei sich jeweils zwei Punktladungen mit entgegengesetztem Vorzeichen auf den Flächenmitten der UC gegenüberstehen. Für die Positionen der Punktladungen in fraktionellen Koordinaten mit dem Ursprung im Zentrum der UC gilt:^[1]

$$\mathbf{R}_a = (\frac{1}{2}, 0, 0), \mathbf{R}_b = (0, \frac{1}{2}, 0), \mathbf{R}_c = (0, 0, \frac{1}{2}) \quad . \quad (\text{C.40})$$

Die Indizes a , b und c kennzeichnen die zugehörigen kristallographischen Richtungen. ρ_{dip}^0 ist *per definitionem* elektrisch neutral,

$$\omega_{00}[\rho_{\text{dip}}^0] = \int \rho_{\text{dip}}^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0 \quad . \quad (\text{C.41})$$

Im Kristallmodell heben sich die $\rho_{\text{dip}}^{\mathbf{L}}$ im Inneren gegenseitig auf, wohingegen auf der Kristalloberfläche einige Punktladungen von den $\rho_{\text{dip}}^{\mathbf{L}}$ eine Oberflächenladungsverteilung ausbilden. Wenn das Kristallmodell aus der Zellladungsverteilung $\rho_2^0 + \rho_{\text{dip}}^0$ aufgebaut ist, dann verändert sich die Ladungsverteilung des gesamten Kristalls für verschiedene ρ_{dip}^0 ausschließlich auf dessen Oberfläche. Wenn die Beziehung

$$\omega_{1m}[\rho_{\text{dip}}^0] = -\omega_{1m}[\rho_2^0] \quad (\text{C.42})$$

gilt, dann verschwinden die Dipolmomente des Kristallmodells. Auf diese Weise werden die Oberflächeneffekte beseitigt, die zur Translationsvarianz der Gittersummen führen.

[1] Das ist nicht der Standardursprung, vgl. Anhang B.

Die Ladungen q_a , q_b und q_c in der Punktladungsverteilung ρ_{dip}^0 werden durch die Randbedingung (C.42) bestimmt. Dazu wird mit den Dipolmomenten von ρ_2^0 der Dipolvektor \mathbf{p} in kartesischen Koordinaten berechnet (siehe Abschnitt C.6, Beweis C.4),

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} -2\text{Re}[\omega_{11}] \\ 2\text{Im}[\omega_{11}] \\ \omega_{10} \end{pmatrix} . \quad (\text{C.43})$$

Der kartesische Dipolvektor ergibt den Vektor \mathbf{q} der Ladungen q_a , q_b und q_c (siehe Abschnitt C.6, Beweis C.4),

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} q_a \\ q_b \\ q_c \end{pmatrix} = \mathbf{B}\mathbf{p} , \quad (\text{C.44})$$

durch die Transformation mit der Matrix \mathbf{B} von den kartesischen in die fraktionellen Koordinaten (siehe Anhang B).

Bei der Berechnung der Gittersummen $(\rho_1^0 | \sum_{\mathbf{L}} \rho_2^{\mathbf{L}})$, deren Beiträge in NF und FF unterteilt werden [Gl. (5.53)], wird die Dipolkorrektur nur auf den FF-Beitrag angewendet. Demnach treten die $\rho_{\text{dip}}^{\mathbf{L}}$ nur in den Zellen des FF auf. Da die Zellen im NF keine Ladungsverteilungen $\rho_{\text{dip}}^{\mathbf{L}}$ enthalten, werden die Punktladungen von den $\rho_{\text{dip}}^{\mathbf{L}}$ an den Grenzflächen zum NF nicht aufgehoben (Abb. C.2). Diese unkompenzierten Punktladungen befinden sich auf den Flächenmitten, die sowohl zu einer Zelle im NF als auch zu einer Zelle im FF gehören. Zur Neutralisation dieser Punktladungen werden auf eben diese Flächenmitten Punktladungen mit umgekehrtem Vorzeichen gesetzt und zur lokalen Punktladungsverteilung ρ_{PCNF} zusammengefasst. Dann ergibt sich für die Berechnung der Gittersumme

$$(\rho_1^0 | \sum_{\mathbf{L}} \rho_2^{\mathbf{L}}) = (\rho_1^0 | \sum_{\mathbf{L}}^{\text{NF}} \rho_2^{\mathbf{L}}) + \sum_{\ell=0}^{\ell_{\max}} \sum_{m=-\ell}^{\ell} \omega_{\ell m} [\rho_1^0] \left(\mu_{\ell m} [\sum_{\mathbf{L}}^{\text{FF}} (\rho_2^{\mathbf{L}} + \rho_{\text{dip}}^{\mathbf{L}})] + \mu_{\ell m} [\rho_{\text{PCNF}}] \right) , \quad (\text{C.45})$$

wobei die Potentialmomente $\mu_{\ell m} [\sum_{\mathbf{L}}^{\text{FF}} \rho_2^{\mathbf{L}} + \rho_{\text{dip}}^{\mathbf{L}}]$ analog zu den Potentialmomenten in Gl. (C.27) und die Potentialmomente $\mu_{\ell m} [\rho_{\text{PCNF}}]$ direkt gemäß Gl. (C.10) berechnet werden.

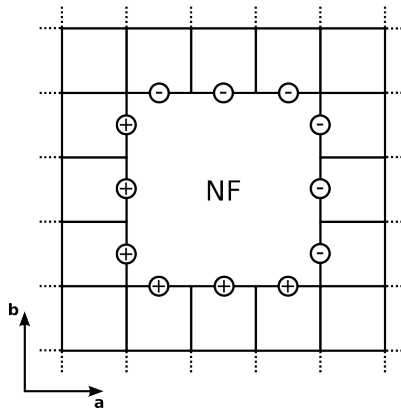


Abbildung C.2.: Unkompenzierte Punktladungen $+q_i$ und $-q_i$ (vereinfacht dargestellt mit $+$ und $-$) der Dipolkorrektur auf der Grenze zwischen NF und FF.

C.6. Eigenschaften der Momente, ihrer Transformationen und der Gittersummen

Beweis C.1: Die Funktionswerte $O_{\ell m}(-\mathbf{L})$ und $M_{\ell m}(-\mathbf{L})$

Für die Funktionen $O_{\ell m}(\mathbf{r})$ und $M_{\ell m}(\mathbf{r})$ [Gln. (C.11) und (C.12)] gilt

$$O_{\ell m}(-\mathbf{L}) = (-1)^\ell O_{\ell m}(\mathbf{L}) \quad (\text{C.46})$$

$$M_{\ell m}(-\mathbf{L}) = (-1)^\ell M_{\ell m}(\mathbf{L}) \quad . \quad (\text{C.47})$$

Zum Beweis dieser Beziehungen werden die Vektoren \mathbf{L} und $-\mathbf{L}$ in sphärischen Polarkoordinaten dargestellt,

$$\mathbf{L} = (|\mathbf{L}|, \theta, \phi) \quad (\text{C.48})$$

$$-\mathbf{L} = (|\mathbf{L}|, \pi - \theta, \pi + \phi) \quad . \quad (\text{C.49})$$

Dann wird $-\mathbf{L}$ in Gl. (C.11) eingesetzt,

$$O_{\ell m}(-\mathbf{L}) = \frac{|\mathbf{L}|^\ell}{(\ell + m)!} P_{\ell m}(\cos(\pi - \theta)) e^{-im(\pi + \phi)} \quad (\text{C.50})$$

$$= \frac{|\mathbf{L}|^\ell}{(\ell + m)!} P_{\ell m}(-\cos \theta) e^{-im\pi} e^{-im\phi} \quad (\text{C.51})$$

$$= \frac{|\mathbf{L}|^\ell}{(\ell + m)!} (-1)^{\ell+m} P_{\ell m}(\cos \theta) (-1)^m e^{-im\phi} \quad (\text{C.52})$$

$$= (-1)^\ell \frac{|\mathbf{L}|^\ell}{(\ell + m)!} P_{\ell m}(\cos \theta) e^{-im\phi} \quad . \quad (\text{C.53})$$

In der letzten Zeile kann

$$\frac{|\mathbf{L}|^\ell}{(\ell + m)!} P_{\ell m}(\cos \theta) e^{-im\phi} = O_{\ell m}(\mathbf{L}) \quad (\text{C.54})$$

gesetzt werden. Damit ist Gl. (C.46) bewiesen. In gleicher Weise ist Gl. (C.47) beweisbar.

Beweis C.2: Die Transformationen $A^{(0)}$ und $B^{(0)}$

Die Transformationskoeffizienten $A_{\ell m}^{(0)}$ und $B_{\ell m}^{(0)}$ [Gln. (C.31) und (C.33)] stellen Summen von Funktionen $O_{\ell m}(\mathbf{L})$ bzw. $M_{\ell m}(\mathbf{L})$ über Gittervektoren \mathbf{L} dar,

$$A_{\ell m}^{(0)} = \sum_{\mathbf{L}}^{\text{SC3}} O_{\ell m}(\mathbf{L}) \quad (\text{C.55})$$

$$B_{\ell m}^{(0)} = \sum_{\mathbf{L}}^{\text{FFZ1}} M_{\ell m}(\mathbf{L}) \quad . \quad (\text{C.56})$$

Für die $A_{\ell m}^{(0)}$ enthält die Menge SC3 der Gittervektoren *per definitionem* für jedes \mathbf{L} auch das $-\mathbf{L}$ außer für $\mathbf{L} = \mathbf{0}$, d.h. SC3 ist inversionssymmetrisch bezüglich $\mathbf{0}$. Die Summe aus Gl. (C.55) wird in drei

Beiträge zerlegt,

$$A_{\ell m}^{(0)} = O_{\ell m}(\mathbf{0}) + \sum_{\mathbf{L}}^{+\text{SC3}} O_{\ell m}(\mathbf{L}) + \sum_{\mathbf{L}}^{-\text{SC3}} O_{\ell m}(\mathbf{L}) \quad (\text{C.57})$$

mit den Untermengen $+\text{SC3}$ und $-\text{SC3}$ aus SC3 . Dabei enthält die eine Untermenge alle Vektoren \mathbf{L} , deren invertierte Vektoren $-\mathbf{L}$ in der anderen Untermenge enthalten sind. Dann werden die Teilsummen aus Gl. (C.57) unter Beachtung des Vorzeichens von \mathbf{L} wieder zusammengefasst zu

$$A_{\ell m}^{(0)} = O_{\ell m}(\mathbf{0}) + \sum_{\mathbf{L}}^{+\text{SC3}} (O_{\ell m}(\mathbf{L}) + O_{\ell m}(-\mathbf{L})) \quad (\text{C.58})$$

Wird in diese Gleichung die Beziehung aus Gl. (C.46) des Beweises C.1 eingesetzt, dann folgt

$$A_{\ell m}^{(0)} = O_{\ell m}(\mathbf{0}) + \sum_{\mathbf{L}}^{+\text{SC3}} (O_{\ell m}(\mathbf{L}) + (-1)^\ell O_{\ell m}(\mathbf{L})) \quad (\text{C.59})$$

Werden gerade und ungerade Ordnungen der Koeffizienten von $A^{(0)}$ durch die Schreibweise ℓ_g bzw. ℓ_u explizit unterschieden, dann gilt

$$A_{\ell_g m}^{(0)} = O_{\ell_g m}(\mathbf{0}) + 2 \sum_{\mathbf{L}}^{+\text{SC3}} O_{\ell_g m}(\mathbf{L}) \quad (\text{C.60})$$

$$A_{\ell_u m}^{(0)} = O_{\ell_u m}(\mathbf{0}) \quad (\text{C.61})$$

Für die Funktionen $O_{\ell m}$ ergibt sich gemäß ihrer Definition in Gl. (C.11):

$$O_{\ell m}(\mathbf{0}) = 0 \quad \text{wenn } \ell > 0 \quad (\text{C.62})$$

$$O_{00}(\mathbf{r}) = 1 \quad (\text{C.63})$$

Unter Verwendung dieser Funktionswerte lassen sich die Gln. (C.60) und (C.61) umschreiben zu

$$A_{00}^{(0)} = 27 \quad (\text{C.64})$$

$$A_{\ell_g m}^{(0)} = 2 \sum_{\mathbf{L}}^{+\text{SC3}} O_{\ell_g m}(\mathbf{L}) \quad (\text{C.65})$$

$$A_{\ell_u m}^{(0)} = 0 \quad (\text{C.66})$$

Die Elemente $A_{\ell m}^{(0)}$ ungerader Ordnungen $\ell = \ell_u$ sind Null. So wie für $A^{(0)}$ können mit der Gl. (C.47) entsprechende Ausdrücke für die Koeffizienten der Transformation $B^{(0)}$ ausgehend von Gl. (C.56) hergeleitet werden. Allerdings geht das nur, wenn die FFZ1 inversionssymmetrisch ist. Das gilt, wenn durch Anwendung des Radienkriteriums (C.23) die Menge der Gittervektoren im NF inversionssymmetrisch ist. In Analogie zu den Gln. (C.60) und (C.61) erhalten die Transformationskoeffizienten von $B^{(0)}$ die Form

$$B_{\ell_g m}^{(0)} = 2 \sum_{\mathbf{L}}^{+\text{FFZ1}} M_{\ell_g m}(\mathbf{L}) \quad (\text{C.67})$$

$$B_{\ell_u m}^{(0)} = 0 \quad (\text{C.68})$$

Hierbei ist zu beachten, dass die FFZ1 nie den Gittervektor $\mathbf{0}$ enthält. Demnach sind die Koeffizienten

ungerader Ordnungen $\ell = \ell_u$ für die Transformation $B^{(0)}$ gleich Null. Außerdem gilt für $\ell = 0$

$$B_{00}^{(0)} = 2 \sum_{\mathbf{L}}^{+\text{FFZ1}} \frac{1}{|\mathbf{L}|} \quad . \quad (\text{C.69})$$

Beweis C.3: Der Gitteroperator S

Es gilt

$$S_{\ell_u m} = 0 \quad (\text{C.70})$$

wobei ℓ_u eine ungerade Ordnung darstellt. Im Weiteren bezeichnet ℓ_g entsprechend eine gerade Ordnung. Die Voraussetzung zum Beweis von Gl. (C.70) ist die Gültigkeit der Gln. (C.66) und Gl. (C.68). Die Koeffizienten $S_{\ell m}$ des Gitteroperators werden durch eine Rekursion gemäß der Gl. (C.29) berechnet. Aus dem Rekursionsstart in Gl. (C.28) folgt unmittelbar

$$S_{\ell_u m}^{(0)} = B_{\ell_u m}^{(0)} = 0 \quad . \quad (\text{C.71})$$

In der Rekursion wird ein $S_{\ell_u m}^{(n)}$ berechnet als

$$S_{\ell_u m}^{(n)} = \sum_{j=0}^{j_{\max}} \sum_{k=-j}^j \frac{S_{j+\ell_u, k+m}^{(n-1)} A_{jk}^{(0)}}{3^{j+\ell_u+1}} \quad (\text{C.72})$$

mit j_{\max} aus Gl. (C.30). Für einen ungeraden Index j sind die $A_{jk}^{(0)}$ gemäß Gl. (C.66) gleich Null. Deshalb haben alle Summanden mit ungeradem j den Wert Null. Für gerade j ergeben sich ungerade Ordnungen $\ell'_u = j + \ell_u$. Da die $S_{\ell'_u, k+m}^{(n-1)}$ für $n-1=0$ alle Null sind [Gl. (C.71)], haben alle Summanden mit geradem j den Wert Null und die gesamte Summe verschwindet. Demnach haben alle $S_{\ell_u m}^{(1)}$ den Wert Null. Daraus folgt, dass die $S_{\ell_u m}^{(n)}$ für alle weiteren n ebenfalls Null sind. Damit gilt die Gl. (C.70).

Beweis C.4: Herleitung der Berechnungsformeln für die Dipolkorrekturladungen

Der kartesische Dipolvektor \mathbf{p} der Ladungsverteilung ρ_2^0 kann aus den Dipolmomenten $\omega_{1m}[\rho_2^0]$ berechnet werden. Dafür wird zunächst der Vektor der Dipolmomente aufgestellt,

$$\begin{pmatrix} \omega_{1,-1} \\ \omega_{10} \\ \omega_{11} \end{pmatrix} = \int \rho_2^0 \cdot \begin{pmatrix} O_{1,-1} \\ O_{10} \\ O_{11} \end{pmatrix} d\mathbf{r} \quad . \quad (\text{C.73})$$

Aus der Definition der Funktionen $O_{\ell m}$ [Gl. (C.11)] folgt

$$\begin{pmatrix} O_{1,-1} \\ O_{10} \\ O_{11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} r \sin \theta e^{i\phi} \\ r \cos \theta \\ -\frac{1}{2} r \sin \theta e^{-i\phi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} r \sin \theta \cos \phi + i \frac{1}{2} r \sin \theta \sin \phi \\ r \cos \theta \\ -\frac{1}{2} r \sin \theta \cos \phi + i \frac{1}{2} r \sin \theta \sin \phi \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{C.74})$$

Mit den Transformationsgleichungen von Kugelkoordinaten zu kartesischen Koordinaten,

$$r \sin \theta \cos \phi = x \quad (\text{C.75})$$

$$r \sin \theta \sin \phi = y \quad (\text{C.76})$$

$$r \cos \theta = z \quad (\text{C.77})$$

können die Funktionen O_{1m} aus Gl. (C.74) in kartesische Koordinaten überführt werden,

$$\begin{pmatrix} O_{1,-1} \\ O_{10} \\ O_{11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(x + iy) \\ z \\ \frac{1}{2}(-x + iy) \end{pmatrix} . \quad (\text{C.78})$$

Wird dieser Ausdruck in die Gl. (C.73) eingesetzt,

$$\begin{pmatrix} \omega_{1,-1} \\ \omega_{10} \\ \omega_{11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}[\int x \rho_2^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + i \int y \rho_2^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}] \\ \int z \rho_2^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ \frac{1}{2}[-\int x \rho_2^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + i \int y \rho_2^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}] \end{pmatrix} , \quad (\text{C.79})$$

und werden die Komponenten p_x , p_y und p_z des kartesischen Dipolvektors \mathbf{p} von ρ_2^0 definiert als

$$p_x = \int x \rho_2^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{C.80})$$

$$p_y = \int y \rho_2^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{C.81})$$

$$p_z = \int z \rho_2^0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{C.82})$$

dann lassen sich die Dipolmomente wie folgt beschreiben:

$$\begin{pmatrix} \omega_{1,-1} \\ \omega_{10} \\ \omega_{11} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}(p_x + ip_y) \\ p_z \\ \frac{1}{2}(-p_x + ip_y) \end{pmatrix} . \quad (\text{C.83})$$

Wird dieses Gleichungssystem nach p_x , p_y und p_z umgestellt, dann kann der kartesische Dipolvektor \mathbf{p} von ρ_2^0 mit den Dipolmomenten berechnet werden,

$$\mathbf{p} = \begin{pmatrix} p_x \\ p_y \\ p_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\omega_{11} + \omega_{1,-1} \\ -i(\omega_{11} + \omega_{1,-1}) \\ \omega_{10} \end{pmatrix} . \quad (\text{C.84})$$

Unter Ausnutzung der Beziehung (der Asterisk kennzeichnet komplexe Konjugation)

$$\omega_{\ell,-m} = (-1)^m \omega_{\ell m}^* \quad (\text{C.85})$$

haben die Dipolmomente von ρ_2^0 die Form

$$\omega_{1,-1} = -\text{Re}[\omega_{11}] + i \cdot \text{Im}[\omega_{11}] \quad (\text{C.86})$$

$$\omega_{10} = \text{Re}[\omega_{10}] \quad (\text{C.87})$$

$$\omega_{11} = \text{Re}[\omega_{11}] + i \cdot \text{Im}[\omega_{11}] . \quad (\text{C.88})$$

Werden diese Gleichungen in die Gl. (C.84) eingesetzt, dann folgt daraus die Gl. (C.43).

Die Punktladungsverteilung ρ_{dip}^0 [Gl. (C.39)] besteht aus sechs Punktladungen, die sich auf den Flächenmitten der UC befinden. Im Folgenden werden die darin auftretenden Ladungsbeträge q_i ($i = a, b, c$) bestimmt. Diese gehören jeweils zu den zwei gegenüber liegenden Punktladungen $-q_i$ und $+q_i$. Ein Abstandsvektor \mathbf{d}_i verbindet jedes dieser Punktladungspaare von $-q_i$ nach $+q_i$, sodass jedem Paar ein kartesischer Dipolvektor \mathbf{p}_i zugeordnet werden kann,

$$\mathbf{p}_i = q_i \mathbf{d}_i \quad . \quad (\text{C.89})$$

Die Summe der drei kartesischen Dipolvektoren \mathbf{p}_a , \mathbf{p}_b und \mathbf{p}_c ergibt $-\mathbf{p}$ [Gl. (C.84)], weil ρ_{dip}^0 den Dipol von ρ_2^0 kompensiert,

$$-\mathbf{p} = \mathbf{p}_a + \mathbf{p}_b + \mathbf{p}_c = (\mathbf{d}_a, \mathbf{d}_b, \mathbf{d}_c) \begin{pmatrix} q_a \\ q_b \\ q_c \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{C.90})$$

Die Abstandsvektoren \mathbf{d}_i sind mit einer Transformationsmatrix \mathbf{A} in fraktionellen Koordinaten darstellbar (siehe Anhang B),

$$(\mathbf{d}_a, \mathbf{d}_b, \mathbf{d}_c) = (\mathbf{f}_a, \mathbf{f}_b, \mathbf{f}_c) \mathbf{A} \quad . \quad (\text{C.91})$$

Die Differenzvektoren $\mathbf{f}_i = (-\mathbf{R}_i) - \mathbf{R}_i$ in fraktionellen Koordinaten haben die Komponenten [vgl. Gln. (C.39) und (C.40)]

$$(\mathbf{f}_a, \mathbf{f}_b, \mathbf{f}_c) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = -\mathbf{1} \quad . \quad (\text{C.92})$$

Durch Einsetzen der Gln. (C.91) und (C.92) in die Gl. (C.90) ergibt sich

$$\mathbf{p} = \mathbf{A} \begin{pmatrix} q_a \\ q_b \\ q_c \end{pmatrix} \quad . \quad (\text{C.93})$$

Die Inversion der Matrix \mathbf{A} ergibt die Matrix \mathbf{B} , die die kartesischen in fraktionelle Koordinaten transformiert. Somit können die Ladungsbeträge q_i berechnet werden mit

$$\begin{pmatrix} q_a \\ q_b \\ q_c \end{pmatrix} = \mathbf{B} \mathbf{p} \quad . \quad (\text{C.94})$$

Anhang D.

Koordinaten der Strukturmodelle

Dieser Anhang listet die verwendeten Strukturmodelle in den nachfolgenden Tabellen auf. Es werden die Zellzusammensetzungen, die mit den Zellen verwendeten periodischen Randbedingungen (in runden Klammern) und die Zellparameter angegeben. Die Zellparameter (siehe Definitionen (B.2)) werden in der Längeneinheit Bohr (für a , b , c) bzw. im Gradmaß (für α , β , γ) angegeben. Die Atomkoordinaten werden in kartesischen Koordinaten x , y , z in der Längeneinheit Bohr angegeben bzw. in fraktionellen Koordinaten x' , y' , z' (siehe Anhang B). Die periodischen Strukturen stammen aus der Datenbank des Programms MATERIAL STUDIO,¹⁶⁹ sofern nicht anders angegeben. Die Strukturen aus den Datenbanken sind 3D-UC, die zum Teil für die 1D- und 2D-Modelle in dieser Arbeit modifiziert werden, indem die kovalenten Bindungen in aperiodischen Richtungen mit Wasserstoff-Atomen abgesättigt werden. Molekulare Strukturen, die nicht aus den periodischen Strukturen abgeleitet sind, werden durch Geometrieoptimierungen erhalten.

Tab. D.1, Tab. D.2 und Tab. D.3 enthalten alle Strukturdaten der Modelle aus dem Testsatz A, die im Abschnitt 7.2 für Berechnungen zum Coulomb-Term genutzt werden. Die UC von α -Quarz in Tab. D.2 findet außerdem für die Berechnungen zu den komprimierten Matrizes (Abschnitt 7.1) Verwendung. Die Tab. D.4 enthält die UC für die Strukturmodelle aus den Testsätzen C und D, die im Abschnitt 7.3 für die Berechnungen zum Austausch-Korrelationsterm verwendet werden. Die periodischen Strukturen für die Berechnungen im Abschnitt 7.4 sind in Tab. D.5 definiert.

Tabelle D.1: Elementarzellen des Testsatzes A (Teil 1): Harnstoff.

| Harnstoff, (OC(NH ₂) ₂) ₂ (0D-3D) | | | |
|--|-----------|-----------|-----------|
| $a = 10.537113$, $b = 10.537113$, $c = 8.855257$,
$\alpha = 90$, $\beta = 90$, $\gamma = 90$ | | | |
| Element | x | y | z |
| C | 0.000000 | 5.268557 | 2.908062 |
| C | 5.268557 | 0.000000 | 5.947196 |
| O | 0.000000 | 5.268557 | 5.283052 |
| O | 5.268557 | 0.000000 | 3.572207 |
| N | -1.525770 | 3.742787 | 1.582434 |
| N | 1.525770 | 6.794327 | 1.582434 |
| N | 3.742787 | 1.525770 | 7.272824 |
| N | 6.794327 | -1.525770 | 7.272824 |
| H | 2.760720 | 8.029278 | 2.576887 |
| H | 1.359284 | 6.627842 | -0.371920 |
| H | -2.760720 | 2.507837 | 2.576887 |
| H | -1.359284 | 3.909273 | -0.371920 |
| H | 8.029278 | -2.760720 | 6.278371 |
| H | 6.627842 | -1.359284 | 9.227180 |
| H | 2.507837 | 2.760720 | 6.278371 |
| H | 3.909273 | 1.359284 | 9.227180 |

Tabelle D.2: Elementarzellen des Testsatzes A (Teil 2): Siliziumoxide, Natriumchlorid, Kohlenstoffe.

| El. | x | y | z | El. | x | y | z | El. | x | y | z | El. | x | y | z |
|--|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|
| H ₄ SiO ₄ (0D) | | | | α -Quarz, (SiO ₃) ₂ (3D)
$a = 9.467528, b = 9.467528, c = 10.336802,$
$\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 120$ | | | | Diamant, C ₈ (3D)
$a = 6.740277, b = 6.740277, c = 6.740277,$
$\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90$ | | | | Gesättigte Kohlenstoffschicht, C ₈ H ₈ (2D)
$a = 9.503244, b = 9.503244, \gamma = 120$ | | | |
| Si | -0.052331 | 0.023026 | 0.060275 | Si | 0.262987 | 0.455507 | -1.148533 | C | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | C | -2.385083 | -2.725791 | 0.485156 |
| O | 3.196108 | 0.023026 | 0.060275 | Si | 2.629869 | -3.644053 | -4.594135 | C | 0.000000 | 3.370129 | 3.370129 | C | -4.760915 | 1.389269 | 0.485156 |
| O | -1.135144 | -3.039632 | 0.060275 | Si | -4.470778 | 0.455507 | 2.297067 | C | 3.370129 | 0.000000 | 3.370129 | C | -0.009252 | 1.389269 | 0.485156 |
| O | -1.135144 | 1.554355 | 2.712615 | O | -4.040005 | 2.939841 | 4.019868 | C | 3.370129 | 3.370129 | 0.000000 | C | 2.366579 | -2.725791 | 0.485156 |
| O | -1.135144 | 1.554355 | -2.592064 | O | -2.103896 | -0.413600 | 0.574266 | C | 5.055193 | 1.685064 | 5.055193 | C | 4.742411 | -1.354104 | -0.484773 |
| H | 0.452225 | 2.195750 | -3.702992 | O | -0.167785 | 2.939841 | -2.871334 | C | 1.685064 | 1.685064 | 1.685064 | C | -2.385083 | 2.760957 | -0.484773 |
| H | 0.452225 | -4.322421 | 0.060275 | O | 4.565978 | -2.028826 | 4.019868 | C | 1.685064 | 5.055193 | 5.055193 | C | -0.009252 | -1.354104 | -0.484773 |
| H | 3.876410 | 0.023026 | -1.863908 | O | 2.629869 | 1.324612 | 0.574266 | C | 5.055193 | 5.055193 | 1.685064 | C | 2.366579 | 2.760957 | -0.484773 |
| H | 0.452225 | 2.195750 | 3.823543 | O | 0.693760 | -2.028826 | -2.871334 | C | | | | H | 0.184516 | 1.457024 | 2.629642 |
| (SiO(OH) ₂) ₂ (1D) [†]
$a = 10.161057$ | | | | (Si ₂ O ₃ (OH) ₂) ₂ (2D)
$a = 9.284224, b = 9.284224, \gamma = 120$ | | | | Adamantan, C ₁₀ H ₁₆ (0D) | | | | Kohlenstoff-Nanoröhre, C ₂₀ (1D)
$a = 4.609987$ | | | |
| Si | 2.238297 | 1.513974 | 0.000000 | Si | 1.535839 | -4.013891 | -1.718940 | C | -1.982003 | 1.362166 | 2.366927 | C | -1.152497 | 6.475774 | 0.000000 |
| Si | -2.842233 | -1.370911 | 0.763245 | Si | -5.010933 | -0.234110 | 1.685843 | C | 0.932134 | 1.378376 | 2.392186 | C | -1.152497 | 4.327488 | 4.774820 |
| O | 2.304345 | 0.750582 | -2.937299 | Si | -0.368819 | 0.246703 | -5.123724 | C | 1.908195 | -1.366771 | 2.38197 | C | -1.152497 | 2.005320 | 6.100496 |
| O | 2.07814 | 4.442878 | 0.673585 | Si | -0.368819 | 0.246703 | 5.090625 | C | 1.916002 | 2.759053 | 0.021332 | C | -1.152497 | -5.191574 | 3.768143 |
| O | 4.580422 | 0.050170 | 1.396324 | O | -0.230949 | -1.862287 | -2.936832 | C | 0.964141 | -2.739636 | -0.006046 | C | -1.152497 | -6.339055 | -1.340499 |
| O | -2.776185 | -2.159947 | -2.167270 | O | -0.230949 | -1.862287 | 7.277518 | C | 0.967709 | 1.396030 | -2.373754 | C | -1.152497 | -5.232500 | -3.776818 |
| O | -2.872716 | -3.583514 | 2.797102 | O | 3.293342 | -2.839997 | 0.467950 | C | -2.936392 | -0.003353 | -0.024332 | C | -1.152497 | -0.686649 | -6.374666 |
| O | -0.500108 | 0.591888 | 1.253003 | O | 2.377917 | 0.700984 | -6.341614 | C | -1.949589 | -2.744436 | -0.032055 | C | -1.152497 | 1.975143 | -6.103679 |
| H | 1.586160 | -0.419146 | -4.523445 | O | 2.377917 | 0.700984 | 3.872734 | C | 1.944927 | -1.348990 | -2.371977 | C | -1.152497 | 5.873919 | -2.606115 |
| H | -3.696109 | -1.987372 | -4.044467 | O | -2.264196 | -0.688391 | -7.310617 | C | -1.946618 | 1.385202 | -2.387972 | C | -1.152497 | -3.207786 | 5.561206 |
| H | 2.430739 | 6.104129 | 1.934720 | O | -2.264196 | -0.688391 | 2.903734 | H | 1.610213 | 2.358341 | 4.101276 | C | -1.152497 | -4.327488 | -4.774820 |
| H | -2.660428 | -3.932731 | 4.854502 | O | -4.873063 | 1.874880 | -0.501049 | H | 3.991906 | -1.385867 | 2.444644 | C | -1.152497 | -2.005320 | -6.100496 |
| Natriumchlorid, NaCl ₄ (0D-3D) | | | | O | -1.348771 | 2.852590 | -3.905833 | H | 1.244624 | -2.365112 | 4.091119 | C | -1.152497 | 5.232500 | -3.776818 |
| $a = 10.305246, b = 10.305246, c = 10.305246,$
$\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90$ | | | | O | -1.348771 | 2.852590 | 6.308518 | H | 1.262237 | 4.738235 | 0.023385 | C | -1.152497 | -0.686649 | -6.374666 |
| Na | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | H | -2.205675 | -0.680599 | -9.407381 | H | 3.999851 | 2.808336 | 0.037577 | C | -1.152497 | 1.975143 | -6.103679 |
| Na | 0.000000 | 5.152623 | 5.152623 | H | 2.023618 | 2.175630 | -7.790685 | H | -2.704240 | 0.406166 | 4.073042 | C | -1.152497 | 5.873919 | -2.606115 |
| Na | 5.152623 | 0.000000 | 5.152623 | H | 9.134815 | -1.927679 | 9.372508 | H | -2.710053 | 3.315038 | 2.412622 | C | -1.152497 | -3.207786 | 5.561206 |
| Na | 5.152623 | 5.152623 | 0.000000 | H | -0.228307 | 3.146565 | 8.057246 | H | 1.666506 | -4.701011 | -0.008170 | C | -1.152497 | -1.975143 | 6.103679 |
| Cl | 5.152623 | 5.152623 | 5.152623 | | | | | H | 1.308584 | -2.336578 | -4.094489 | C | -1.152497 | 6.339055 | 1.340499 |
| Cl | 5.152623 | 0.000000 | 0.000000 | | | | | H | 4.029408 | -1.366597 | -2.399295 | C | -1.152497 | -4.327488 | -4.774820 |
| Cl | 5.152623 | 0.000000 | 0.000000 | | | | | H | -2.645314 | -3.748646 | -1.721414 | C | -1.152497 | -2.005320 | -6.100496 |
| Cl | 0.000000 | 5.152623 | 0.000000 | | | | | H | -2.679213 | -3.773647 | 1.627582 | C | -1.152497 | 5.232500 | 3.776818 |
| Cl | 0.000000 | 5.152623 | 5.152623 | | | | | H | -5.019788 | -0.010947 | -0.039600 | C | -1.152497 | -5.873919 | -2.606115 |
| Cl | 0.000000 | 5.152623 | 0.000000 | | | | | H | 1.670017 | 2.387439 | -4.066521 | C | -1.152497 | 3.207786 | -5.561206 |
| Cl | 0.000000 | 5.152623 | 5.152623 | | | | | H | -2.650055 | 0.450487 | -4.113326 | C | -1.152497 | 5.191574 | -3.768143 |
| Cl | 0.000000 | 0.000000 | 5.152623 | | | | | H | -2.668374 | 3.340751 | -2.421882 | C | -1.152497 | -6.475774 | 0.000000 |
| | | | | | | | | H | | | | C | -1.152497 | 0.686649 | 6.374666 |

[†] siehe Veröff. 170, Die Kationen von Magnesium, Lithium und Scandium werden durch Wasserstoff-Atome ersetzt.

Tabelle D.3: Elementarzellen des Testsatzes A (Teil 3): Borsäure, Ethanol, Vanadium(V)oxid.

| El. | x | y | z | El. | x | y | z | El. | x | y | z | El. | x | y | z |
|---|-----------|-----------|-----------|--|-----------|-----------|-----------|--|-----------|-----------|----------|---|-----------|-----------|-----------|
| Borsäure-Molekül, H_3BO_3 (OD) | | | | Borsäure, $(\text{H}_3\text{BO}_3)_2$ (ID) [†]
$a = 13.263421$ | | | | Borsäure, $(\text{H}_3\text{BO}_3)_4$ (3D) [†]
$a = 13.263421, b = 13.294223, c = 11.994470,$
$\alpha = 92.49, \beta = 101.46, \gamma = 119.76$ | | | | Vanadium(V)oxid-Molekül, V_4O_{10} (OD) | | | |
| B | -0.062184 | -0.003833 | -0.152861 | B | 3.324226 | 1.939208 | 0.000000 | B | 5.165753 | 4.410860 | 3.017885 | V | 3.482435 | -0.278286 | -0.007810 |
| O | -2.172842 | -1.489449 | 0.208212 | B | -3.317869 | -1.937980 | 0.049132 | B | -1.476343 | 8.280728 | 2.774720 | V | -1.288124 | 1.413811 | -2.930983 |
| O | 2.304873 | -1.092603 | -0.205463 | O | 1.187740 | 3.391903 | 0.035330 | B | -0.884264 | 5.167142 | 8.572425 | V | -1.287933 | 1.413911 | 2.915241 |
| O | -0.319031 | 2.571017 | -0.461292 | O | 5.649784 | 3.067921 | 0.161133 | B | 5.757832 | 1.297274 | 8.815590 | V | -1.285852 | -3.649626 | -0.008024 |
| H | -3.714239 | -0.480634 | 0.202394 | O | 3.141399 | -0.633521 | -0.162489 | O | 3.029266 | 2.958217 | 3.055321 | O | 6.483154 | -0.280723 | -0.007874 |
| H | 2.212223 | -2.916370 | 0.036399 | O | -1.176176 | -3.378938 | -0.131364 | O | 7.491310 | 3.275496 | 2.913456 | O | 2.139645 | -3.438621 | -0.007553 |
| H | 1.315137 | 3.387327 | -0.698973 | O | -3.127064 | 0.641548 | 0.132471 | O | 4.982925 | 6.988498 | 3.051380 | O | 2.137724 | 1.303938 | 2.726282 |
| Ethanol, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ (OD-3D) | | | | O | -5.638532 | -3.069754 | 0.116114 | O | 0.665349 | 9.728914 | 2.882857 | O | 2.137527 | 1.303589 | -2.741978 |
| $a = 10.161057, b = 13.005095, c = 15.599689,$
$\alpha = 90, \beta = 102.2, \gamma = 90$ | | | | H | -0.287117 | 2.338745 | -0.047513 | O | -1.285538 | 5.700262 | 2.820617 | O | -2.281760 | 2.829137 | 5.368359 |
| C | 3.156489 | 3.295492 | 10.473431 | H | 5.494909 | 4.873826 | 0.172390 | O | -3.797006 | 9.407731 | 2.651167 | O | -2.334922 | 2.880673 | -0.007807 |
| C | 4.418459 | 3.008079 | 7.954562 | H | 4.753870 | -1.460877 | -0.098704 | O | 1.252221 | 6.619785 | 8.534988 | O | -2.318201 | -1.855581 | 2.731894 |
| C | 4.804790 | 9.709606 | 2.849736 | H | 0.336545 | -2.384584 | -0.248287 | O | -3.209822 | 6.302505 | 8.676853 | O | -2.281762 | 2.829587 | -5.383868 |
| C | 6.066760 | 9.997019 | 0.330868 | H | -4.726380 | 1.495194 | 0.083115 | O | -0.701437 | 2.589504 | 8.538929 | O | -2.318269 | -1.855794 | -2.748162 |
| O | 7.004749 | 2.321410 | 8.347945 | H | -5.615338 | -4.882695 | -0.061329 | O | 3.616138 | -0.150911 | 8.707452 | O | -2.282573 | -6.480132 | -0.007542 |
| O | 8.653050 | 10.683688 | 0.724250 | Borsäure, $(\text{H}_3\text{BO}_3)_2$ (2D) [†]
$a = 13.263421, b = 13.294223, \gamma = 119.76$ | | | | O | 5.567026 | 3.877740 | 8.769692 | Vanadium(V)oxid, V_4O_{10} (ID-3D) [‡]
$a = 21.755094, b = 6.735173, c = 8.254512,$
$\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90$ | | | |
| H | 7.621652 | 2.158846 | 6.998551 | B | 2.852881 | -1.112428 | 0.097077 | O | 8.078494 | 0.170271 | 8.939142 | V | 2.201355 | 1.683793 | -0.893798 |
| H | 3.586626 | 1.859729 | 6.815582 | B | -3.789214 | 2.757439 | -0.146087 | H | 7.336436 | 1.471291 | 2.992618 | V | 8.676195 | 1.683793 | -0.893798 |
| H | 4.338545 | 4.447743 | 6.815582 | O | 0.716395 | -2.565070 | 0.134514 | H | 6.595395 | 7.811624 | 2.946257 | V | 19.553745 | 5.051381 | 0.893798 |
| H | 3.942202 | 4.629815 | 11.374551 | O | 5.178439 | -2.247791 | -0.007351 | H | 2.178070 | 8.741661 | 3.049410 | V | 13.078905 | 5.051381 | 0.893798 |
| H | 3.174343 | 1.703667 | 11.542273 | O | 2.670054 | 1.465208 | 0.130572 | H | -2.884854 | 4.850156 | 2.912645 | O | 2.269927 | 1.683793 | -3.870542 |
| H | 1.433046 | 3.654432 | 10.337729 | O | -1.647521 | 4.205625 | -0.037949 | H | 2.825016 | -0.313600 | 2.737631 | O | 20.255521 | 1.683793 | 0.025588 |
| H | 9.269953 | 10.846252 | -0.625142 | O | -3.598408 | 0.176972 | -0.100189 | H | 2.727080 | 5.563800 | 8.504969 | O | 8.607622 | 1.683793 | -3.870542 |
| H | 5.234927 | 11.145369 | -0.808111 | O | -6.109877 | 3.884441 | -0.269639 | H | -3.054947 | 8.106710 | 8.597692 | O | 12.377129 | 1.683793 | 0.025588 |
| H | 5.986846 | 8.557355 | -0.808111 | H | -0.758462 | -1.509086 | 0.164532 | H | 2.313907 | 1.766378 | 8.644053 | O | 19.485173 | 5.051381 | 3.870542 |
| H | 5.590503 | 8.375283 | 3.750857 | H | 5.023564 | -4.051996 | 0.071809 | H | 2.103417 | 0.836341 | 8.540899 | O | 1.499579 | 5.051381 | -0.025588 |
| H | 4.822644 | 11.301430 | 3.918578 | H | 4.282525 | 2.288335 | 0.025448 | | | | | O | 13.147477 | 5.051381 | 3.870542 |
| H | 3.081347 | 9.350666 | 2.714035 | H | -0.134799 | 3.218371 | 0.128603 | | | | | O | 9.377971 | 5.051381 | -0.025588 |
| | | | | H | -5.197725 | -0.673131 | -0.008163 | | | | | O | 5.438775 | 1.683793 | 0.000000 |
| | | | | H | 0.512146 | -5.836889 | -0.183176 | | | | | O | 16.316325 | 5.051381 | 0.000000 |

† siehe Veröff. 171.

‡ siehe Veröff. 172.

Tabelle D.4: Elementarzellen der Testsätze C und D.

| El. | x | y | z | El. | x | y | z |
|--|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|------------|
| Methan, CH ₄ (0D) | | | | Wasser, H ₂ O (0D) | | | |
| C | 0.000014 | -0.000006 | -0.000000 | O | 0.010359 | 0.000000 | 0.014645 |
| H | 2.070000 | 0.000002 | -0.000000 | H | 1.853970 | 0.000000 | 0.133221 |
| H | -0.690004 | 0.975803 | -1.690133 | H | -0.492388 | 0.000000 | 1.792351 |
| H | -0.690004 | 0.975803 | 1.690133 | β -Quarz, (SiO ₃) ₂ (3D) | | | |
| H | -0.690005 | -1.951604 | 0.000000 | $a = 9.473200, b = 9.473200, c = 10.336805,$ | | | |
| Octan, C ₈ H ₁₈ (0D) | | | | $\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 120$ | | | |
| C | 2.465170 | 0.292463 | -3.281022 | Si | 0.263144 | 0.455779 | -1.148533 |
| C | 5.356452 | 0.292463 | -3.281022 | Si | 2.631444 | -3.646236 | -4.594135 |
| C | 6.320212 | -2.068258 | -1.918059 | Si | -4.473455 | 0.455779 | 2.297067 |
| C | 1.501409 | 0.292463 | -0.555095 | O | -4.042424 | 2.941601 | 4.019868 |
| C | -1.389872 | 0.292463 | -0.555095 | O | -2.105155 | -0.413847 | 0.574266 |
| C | -2.353632 | 0.292463 | 2.170830 | O | -0.167886 | 2.941601 | -2.871334 |
| C | -5.244914 | 0.292463 | 2.170830 | O | 4.568713 | -2.030042 | 4.019868 |
| C | -6.208674 | 0.292463 | 4.896757 | O | 2.631444 | 1.325406 | 0.574266 |
| H | 6.099114 | 0.292463 | -5.381589 | O | 0.694174 | -2.030042 | -2.871334 |
| H | 6.099114 | 2.111607 | -2.230739 | Magnesiumoxid, MgO (0D,3D) | | | |
| H | 1.722507 | 2.111607 | -4.331306 | $a = 7.957637, b = 7.957637, c = 7.957637,$ | | | |
| H | 1.722507 | -1.526681 | -4.331306 | $\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90$ | | | |
| H | 2.244072 | -1.526681 | 0.495187 | Mg | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 |
| H | 2.244072 | 2.111607 | 0.495187 | Mg | 0.000000 | 3.978819 | 3.978819 |
| H | -2.132534 | 2.111607 | -1.605379 | Mg | 3.978819 | 0.000000 | 3.978819 |
| H | -2.132534 | -1.526681 | -1.605379 | Mg | 3.978819 | 3.978819 | 0.000000 |
| H | -1.610969 | -1.526681 | 3.221114 | O | 3.978819 | 0.000000 | 0.000000 |
| H | -1.610969 | 2.111607 | 3.221114 | O | 0.000000 | 3.978819 | 0.000000 |
| H | -5.987576 | 2.111607 | 1.120547 | O | 0.000000 | 0.000000 | 3.978819 |
| H | -5.987576 | -1.526681 | 1.120547 | O | 3.978819 | 3.978819 | 3.978819 |
| H | -8.436662 | 0.292463 | 4.896757 | Benzolketten, C ₄ H ₂ (1D,2D) | | | |
| H | -5.466012 | -1.526681 | 5.947040 | $a = 5.007845, b = 6.047124, \gamma = 90$ | | | |
| H | -5.466012 | 2.111607 | 5.947040 | C | 4.211096 | 2.316183 | -8.002992 |
| H | 8.548200 | -2.068258 | -1.918059 | C | 4.211096 | 2.316183 | -10.894274 |
| H | 5.577550 | -2.068258 | 0.182507 | C | 6.715020 | 2.316183 | -12.339915 |
| H | 5.577550 | -3.887402 | -2.968342 | C | 6.715020 | 2.316183 | -6.557351 |
| Silan, SiH ₄ (0D) | | | | H | 6.715020 | 2.316183 | -14.567902 |
| Si | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | H | 6.715020 | 2.316183 | -4.329363 |
| H | 2.789236 | 0.000000 | 0.000000 | | | | |
| H | -0.929745 | 1.314858 | -2.277402 | | | | |
| H | -0.929745 | 1.314858 | 2.277402 | | | | |
| H | -0.929745 | -2.629717 | 0.000000 | | | | |

Tabelle D.5: Elementarzellen für Strukturen aus dem Abschnitt 7.4.

| El. | x' | y' | z' | El. | x' | y' | z' |
|---|----------|----------|----------|---|----------|----------|----------|
| Wasserstoff, H ₂ (1D,3D) | | | | Magnesiumoxid, Mg ₄ O ₄ (3D, konventionell) | | | |
| $a = 4.535343, b = 3.779452, c = 3.779452,$ | | | | $a = b = c,$ | | | |
| $\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90$ | | | | $\alpha = 90, \beta = 90, \gamma = 90$ | | | |
| H | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | Mg | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 |
| H | 0.374834 | 0.000000 | 0.000000 | Mg | 0.500000 | 0.000000 | 0.500000 |
| Magnesiumoxid, MgO (3D, primitiv) | | | | Mg | 0.500000 | 0.500000 | 0.000000 |
| $a = b = c,$ | | | | Mg | 0.000000 | 0.500000 | 0.500000 |
| $\alpha = 60, \beta = 60, \gamma = 60$ | | | | O | 0.500000 | 0.000000 | 0.000000 |
| Mg | 0.000000 | 0.000000 | 0.000000 | O | 0.000000 | 0.500000 | 0.000000 |
| O | 0.500000 | 0.500000 | 0.500000 | O | 0.000000 | 0.000000 | 0.500000 |
| | | | | O | 0.500000 | 0.500000 | 0.500000 |

Abkürzungen und Akronyme

0D nulldimensional, gemeint ist, dass die Zahl der periodischen Richtungen gleich Null ist.

1D eindimensional, gemeint ist, dass die Zahl der periodischen Richtungen gleich Eins ist.

2D zweidimensional, gemeint ist, dass die Zahl der periodischen Richtungen gleich Zwei ist.

3D dreidimensional, gemeint ist, dass die Zahl der periodischen Richtungen gleich Drei ist.

Anm. Anmerkung

AO Atomares Orbital

B-LYP Becke-Lee, Yang, Parr; Bezeichnung eines Austausch-Korrelationsfunktionals

BSSE Basis Set Superposition Error, Basissatz-Superpositionsfehler

bzw. beziehungsweise

CFMM Continuous Fast Multipole Method, Kontinuierliche Beschleunigte Multipolmethode

CGTF Cartesian Gaussian Type Function, Kartesische Gauss-artige Funktion

CPU Central Processing Unit, Hauptprozessor

DIIS Direct Inversion in the Iterative Subspace, Direkte Inversion im iterativen Unterraum

DFT Dichtefunktionaltheorie

d.h. das heißt

DZVP Double Zeta Valence split basis with Polarization functions, Doppel- ζ -Valenzsplitbasis mit Polarisationsfunktionen

EI. (Chemisches) Element

ERI Electron Repulsion Integral, Elektronenabstoßungsintegral

EW Ebene Wellen

FBZ First Brillouin Zone, Erste Brillouin-Zone

FF Fernfeld

FFZ1 Far Field Zone 1, Erste Fernfeldzone

FMM Fast Multipole Method, Beschleunigte Multipolmethode

GGA Generalized Gradient Approximation, Verallgemeinerte Gradientennäherung

GTF Gaussian Type Function, Gauss-artige Funktion

LDA Local Density Approximation, Lokale Dichtenäherung

MP2 Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung

NAO Numerical Atomic Orbital, Numerisches Atomorbital

NF Nahfeld

PBE Perdew, Burke, Ernzerhof; Bezeichnung eines Austausch-Korrelationsfunktionals

PCFMM Periodic Continuous Fast Multipole Method, Periodische Kontinuierliche Beschleunigte Multipolmethode

QZVP Quadruple Zeta Valence split basis with Polarization functions, Vierfach- ζ -Valenzsplitbasis mit Polarisationsfunktionen

RI Resolution of Identity, Zerlegung der Einheit

SCF Self-Consistent Field, Selbstkonsistentes Feld; Es handelt sich um ein iteratives Lösungsverfahren der Roothan-Hall-Gleichungen.

STF Slater Type Function, Slater-Funktion

TZVP Triple Zeta Valence split basis with Polarization functions, Dreifach- ζ -Valenzsplitbasis mit Polarisationsfunktionen

UC Unit Cell, Elementarzelle

vgl. vergleiche

ws well-separateness, ausreichende Separation (von Ladungsverteilungen)

Literaturverzeichnis

- [1] LEGNER, Anton: Karolinische Edelsteinwände. In: VON FERDINAND SEIBT AUS ANLASS DER AUSSTELLUNG NÜRNBERG UND KÖLN 1978/79 IN ZUSAMMENARBEIT MIT DEM BAYERISCHEN NATIONALMUSEUM (Hrsg.): *Kaiser Karl IV: Staatsmann und Mäzen*. München : Prestel, 1978. – ISBN 3–7913–0435–8, S. 356–362
- [2] FIGALA, Karin: Edelsteine. In: PRIESNER, Klaus (Hrsg.) ; FIGALA, Karin (Hrsg.): *Alchemie, Lexikon einer hermetischen Wissenschaft*. München : C. H. Beck'sche Verlagsbuchhandlung, 1998. – ISBN 3–406–44106–8, S. 118–120
- [3] PFEIFER, Wolfgang: *Etymologisches Wörterbuch des Deutschen*. München : Deutscher Taschenbuch Verlag, 1995
- [4] STENONIS, Nicolai: *De solido – Intra solidum naturaliter contento*. Florenz : Ex Typographia sub signo Stellae, 1669
- [5] WOLLGAST, Siegfried: *Philosophie in Deutschland zwischen Reformation und Aufklärung 1550 - 1650*. Berlin : Akademie Verlag, 1993. – ISBN 3–05–002099–7
- [6] WALDEN, P.: Robert Boyle (1627-1691) und die physischen Wissenschaften. In: *Naturwiss.* 37 (1950), S. 169–172
- [7] DALTON, John ; RUSSELL, S. (Hrsg.): *A new System of Chemical Philosophy, Part 1*. Printed in 125, Deansgate, Manchester for : R. Bickerstaff (Strand, London), 1808
- [8] SCHOENFLIES, Arthur: Einleitung. In: *Krystallsysteme und Krystallstruktur*. Nachdruck der Originalausgabe von 1981, B. G. Teubner, Leipzig. Berlin : Springer-Verlag, 1984. – ISBN 3–540–12942–1, S. 5
- [9] SCHOLZ, Erhard: In: HANS WUSSING, Erwin H. (Hrsg.): *Symmetrie, Gruppe, Dualität* Bd. 1 aus der Reihe *Science Networks - Historical Studies*. Berlin : VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1989. – ISBN 3–326–00546–6
- [10] HESSEL, Johann Friedrich C.: *Krystallometrie, oder Krystallonomie und Krystallographie*. Leipzig : E. B. Schwickert, 1831
- [11] SOHNCKE, Leonhard: Die Entdeckung des Eintheilungsprinzips der Krystalle durch J.F.C. Hessel. In: *Z. Kristallogr.* 18 (1891), S. 486–498
- [12] SCHUH, Curtis P.: HESSEL, Johann Freidrich Christian [Anm. des Autors: Freidrich heißt korrekt Friedrich]. In: *Mineralogy & Crystallography: An Annotated Biobibliography of Books Published 1469 through 1919* Bd. I. Tucson, Arizona, 2007, S. 730–731. – In the Library of Congress Cataloging-in-Publication Data
- [13] RÖNTGEN, Wilhelm C.: Über eine neue Art von Strahlen. Vorläufige Mittheilung. In: *Sonderabdruck aus den "Sitzungsberichten der Würzburger Physik.-medic. Gesellschaft"* (verfügbar unter <http://www.deutschestextarchiv.de/roentgen/strahlen/1896>). Stahel, 1895
- [14] BRAGG, W. H. ; BRAGG, W. L.: The Reflection of X-rays by Crystals. In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 88 (1913), S. 428–438

- [15] ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, I.: Kapitel 6, Determination of Crystal Structures by X-ray Diffraction. In: CRANE, Dorothy G. (Hrsg.): *Solid State Physics*. Philadelphia : Saunders College, 1976. – ISBN 0-03-049346-3, S. 99–100
- [16] MADELUNG, E.: . In: *Phys. Zeits.* 19 (1918), S. 524
- [17] EWALD, P. P.: Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. In: *Ann. Phys.* 369 (1921), S. 253–287
- [18] EVJEN, H. M.: On the stability of certain heteropolar crystals. In: *Phys. Rev.* 39 (1932), S. 675–687
- [19] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev.* 140 (1965), S. A1133–A1138
- [20] SAUER, J.: Molecular models in ab initio studies of solids and surfaces: from ionic crystals and semiconductors to catalysts. In: *Chem. Rev.* 89 (1989), S. 199–255
- [21] HUANG, P. ; CARTER, E. A.: Advances in correlated electronic structure methods for solids, surfaces, and nanostructures. In: *Annu. Rev. Phys. Chem.* 59 (2008), S. 261–290
- [22] HIRATA, S. ; PODESZWA, R. ; TOBITA, M. ; BARTLETT, R. J.: Coupled-cluster singles and doubles for extended systems. In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), S. 2581–2592
- [23] MASCHIO, L. ; USVYAT, D.: Fitting of local densities in periodic systems. In: *Phys. Rev. B.* 78 (2008), S. 073102
- [24] MASCHIO, L. ; USVYAT, D. ; CIVALLERI, B.: *Ab initio* study of van der Waals and hydrogen-bonded molecular crystals with a periodic local-MP2 method. In: *CrystEngComm* 12 (2010), S. 2429–2435
- [25] HIRATA, S.: Quantum chemistry of macromolecules and solids. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009), S. 8397–8412
- [26] LORENZ, M. ; USVYAT, D. ; SCHÜTZ, M.: Local *ab initio* methods for calculating optical band gaps in periodic systems. I. Periodic density fitted local configuration interaction singles method for polymers. In: *J. Chem. Phys.* 134 (2011), S. 094101
- [27] DAMIN, A. ; DOVESI, R. ; ZECCHINA, A. ; UGLIENGO, P.: CO/MgO(001) at different CO coverages: a periodic ab initio Hartree-Fock and B3-LYP study. In: *Surf. Sci.* 479 (2001), S. 255–272
- [28] HENDERSON, T. M. ; PAIER, J. ; SCUSERIA, G. E.: Accurate treatment of solids with the HSE screened hybrid. In: *Phys. Status Solidi B* 248 (2011), S. 767–774
- [29] BULSKI, M. ; CHAŁASIŃSKI, G.: On basis set effects in SCF calculations of the interaction energy between closed-shell atoms. In: *Theoret. Chim. Acta* 44 (1977), S. 399–404
- [30] ASHCROFT, Neil W. ; MERMIN, I. ; CRANE, Dorothy G. (Hrsg.): *Solid State Physics*. Philadelphia : Saunders College, 1976. – ISBN 0-03-049346-3
- [31] MARTYNA, G. J. ; TUCKERMAN, M. E.: A reciprocal space based method for treating long range interactions in *ab initio* and force-field-based calculations in clusters. In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), S. 2810–2821
- [32] KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J.: Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), S. 11169–11186
- [33] CAR, R. ; PARRINELLO, M.: Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), S. 2471–2474
- [34] ANDREONI, Wanda ; CURIONI, Alessandro: New advances in chemistry and materials science with CPMD and parallel computing. In: *Parallel Comput.* 26 (2000), S. 819–842

- [35] LIPPERT, G. ; HUTTER, J. ; PARRINELLO, M.: A hybrid Gaussian and plane wave density functional scheme. In: *Mol. Phys.* 92 (1997), S. 477–488
- [36] VANDEVONDELE, J. ; KRACK, M. ; MOHAMED, F. ; PARRINELLO, M. ; CHASSAING, T. ; HUTTER, J.: QUICKSTEP: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach. In: *Comput. Phys. Commun.* 167 (2005), S. 103–128
- [37] PISANI, C. ; DOVESI, R. ; ROETTI, C.: In: BERTHIER, G. (Hrsg.) ; DEWAR, M. J. S. (Hrsg.) ; FISCHER, H. (Hrsg.) ; FUKUI, K. (Hrsg.) ; HALL, G. G. (Hrsg.) ; HINZE, J. (Hrsg.) ; JAFFÉ, H. H. (Hrsg.) ; JORTNER, J. (Hrsg.) ; KUTZELNIGG, W. (Hrsg.) ; RUEDENBERG, K. (Hrsg.) ; TOMAS, J. (Hrsg.): *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems* Bd. 48 aus der Reihe *Lecture Notes in Chemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988. – ISBN 3–540–19317–0
- [38] OBARA, S. ; SAIKA, A.: Efficient recursive computation of molecular integrals over Cartesian Gaussian functions. In: *J. Chem. Phys.* 84 (1986), S. 3963–3974
- [39] BOYS, S. F. ; BERNARDI, F.: The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. In: *Mol. Phys.* 19 (1970), S. 553–566
- [40] VAN DUIJNEVELDT, F. B. ; VAN DUIJNEVELDT-VAN DE RIJDT, J. G. C. M. ; VAN LENTHE, J. H.: State of the Art in Counterpoise Theory. In: *Chem. Rev.* 94 (1994), S. 1873–1885
- [41] FRISCH, M. J. ; TRUCKS, G. W. ; SCHLEGEL, H. B. ; SCUSERIA, G. E. ; ROBB, M. A. ; CHEESEMAN, J. R. ; MONTGOMERY JR., J. A. ; VREVEN, T. ; KUDIN, K. N. ; BURANT, J. C. ; MILLAM, J. M. ; IYENGAR, S. S. ; ET AL.: GAUSSIAN03, *Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004; verfügbar unter <http://www.gaussian.com>
- [42] DOVESI, R. ; SAUNDERS, V. R. ; ROETTI, R. ; ORLANDO, R. ; ZICOVICH-WILSON, C. M. ; PASCALE, F. ; CIVALLERI, B. ; DOLL, K. ; HARRISON, N. M. ; BUSH, I. J. ; D'ARCO, P. ; LLUNELL, M.: *Crystal09 User's Manual*, CRYSTAL, University of Torino, Torino, 2009; verfügbar unter <http://www.crystal.unito.it>
- [43] CHALLACOMBE, M. ; SCHWEGLER, E.: MONDOSCF v0.2, *A program suite for massively parallel, linear scaling SCF theory*, 2000; verfügbar unter <http://www.tl2.lanl.gov/home/mchalla>
- [44] TE VELDE, G. ; BAERENDS, E. J.: Precise density-functional method for periodic structures. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), S. 7888–7903
- [45] TE VELDE, G. ; BAERENDS, E. J. ; PHILIPSEN, P. H. T. ; WIESENEKKER, G. ; GROENEVELD, J. A. ; KOOTSTRA, F. ; DE BOEIJ, P. L. ; SNIJDERS, J. G.: BAND2010, *SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, 2010*; verfügbar unter <http://www.scm.com>
- [46] DELLEY, B.: From molecules to solids with the DMol³ approach. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), S. 7756–7764
- [47] DMOL³, *Copyright Accelrys Software, Inc., 2001-2007*; verfügbar unter <http://www.accelrys.com>
- [48] BLUM, V. ; GEHRKE, R. ; HANKE, F. ; HAVU, P. ; HAVU, V. ; REN, X. ; REUTER, K. ; SCHEFFLER, M.: *Ab initio* molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. In: *Comput. Phys. Commun.* 180 (2009), S. 2175–2196
- [49] AHLRICHS, R. ; BÄR, M. ; HÄSER, M. ; HORN, H. ; KÖLMEL, C.: Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. In: *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989), S. 165–169

- [50] TURBOMOLE, *Entwicklerversion 2010, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, seit 2007; verfügbar unter <http://www.turbomole.com>*
- [51] SIERKA, M. ; HOGEKAMP, A. ; AHLRICHS, R.: Fast evaluation of the Coulomb potential for electron densities using multipole accelerated resolution of identity approximation. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), S. 9136–9148
- [52] KRISHNAN, K. S. ; ROY, S. K.: Evjen's Method of Evaluating the Madelung Constant. In: *Phys. Rev.* 87 (1952), S. 581–582
- [53] GURNEY, I. D. C.: Lattice Sums: The Validity of Evjen's Method. In: *Phys. Rev.* 90 (1953), S. 317–318
- [54] EUWEMA, R. N. ; SURRATT, G. T.: The absolute positions of calculated energy bands. In: *J. Phys. Chem. Solids* 36 (1975), S. 67–71
- [55] REDLACK, A. ; GRINDLAY, J.: Coulombic Potential Lattice Sums. In: *J. Phys. Chem. Solids* 36 (1975), S. 73–82
- [56] STOLARCZYK, L. Z. ; PIELA, L.: Direct calculation of lattice sums. A method to account for the crystal field effects. In: *Int. J. Quantum Chem.* 22 (1982), S. 911–927
- [57] DOVESI, R. ; PISANI, C. ; ROETTI, C. ; SAUNDERS, V. R.: Treatment of Coulomb interactions in Hartree-Fock calculations of periodic systems. In: *Phys. Rev. B* 28 (1983), S. 5781–5792
- [58] SAUNDERS, V. R. ; FREYRIA-FAVA, C. ; DOVESI, R. ; SALASCO, L. ; ROETTI, C.: On the electrostatic potential in crystalline systems where the charge density is expanded in Gaussian functions. In: *Mol. Phys.* 77 (1992), S. 629–665
- [59] SAUNDERS, V. R. ; FREYRIA-FAVA, C. ; DOVESI, R. ; ROETTI, C.: On the electrostatic potential in linear periodic polymers. In: *Comput. Phys. Commun.* 84 (1994), S. 156–172
- [60] CHALLACOMBE, M. ; WHITE, C. ; HEAD-GORDON, M.: Periodic boundary conditions and the fast multipole method. In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), S. 10131–10140
- [61] KUDIN, K. N. ; SCUSERIA, G. E.: A fast multipole method for periodic systems with arbitrary unit cell geometries. In: *Chem. Phys. Lett.* 283 (1998), S. 61–68
- [62] KUDIN, K. N. ; SCUSERIA, G. E.: A fast multipole algorithm for the efficient treatment of the Coulomb problem in electronic structure calculations of periodic systems with Gaussian orbitals. In: *Chem. Phys. Lett.* 289 (1998), S. 611–616
- [63] KUDIN, K. N. ; SCUSERIA, G. E.: Revisiting infinite lattice sums with the periodic fast multipole method. In: *J. Chem. Phys.* 121 (2004), S. 2886–2890
- [64] BOETTGER, J. C.: Equation of State Calculations Using the LCGTO-FF Method: Equilibrium Properties of hcp Beryllium. In: *Int. J. Quantum Chem.* 56 (1995), Nr. S29, S. 197–202
- [65] TRICKEY, S.B. ; ALFORD, J.A. ; BOETTGER, J.C.: Methods and Implementation of Robust, High-Precision Gaussian Basis DFT Calculations for Periodic Systems: the GTOFF Code. In: LESZCZYNSKI, J. (Hrsg.): *Computational Materials Science* Bd. 15 aus der Reihe *Theoretical and Computational Chemistry*, Elsevier, 2004, S. 171–228
- [66] JAFFE, J. E. ; HESS, A. C.: Gaussian basis density functional theory for systems periodic in two or three dimensions: Energy and forces. In: *J. Chem. Phys.* 105 (1996), S. 10983–10998
- [67] VOLLMER, J. M. ; STEFANOVICH, E. V. ; TRUONG, T. N.: Molecular Modeling of Interactions in Zeolites: An Ab Initio Embedded cluster Study of NH₃ Adsorption in Chabazite. In: *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), S. 9415–9422

- [68] WHITE, C. A. ; JOHNSON, B. G. ; GILL, P. M. W. ; HEAD-GORDON, M.: The continuous fast multipole method. In: *Chem. Phys. Lett.* 230 (1994), S. 8–16
- [69] WHITE, C. A. ; HEAD-GORDON, M.: Derivation and efficient implementation of the fast multipole method. In: *J. Chem. Phys.* 101 (1994), S. 6593–6605
- [70] KUDIN, K. N. ; SCUSERIA, G. E.: Linear-scaling density-functional theory with Gaussian orbitals and periodic boundary conditions: Efficient evaluation of energy and forces via the fast multipole method. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), S. 16440–16453
- [71] STRAIN, M. C. ; SCUSERIA, G. E. ; FRISCH, M. J.: Achieving Linear Scaling for the Electronic Quantum Coulomb Problem. In: *Science* 271 (1996), S. 51–53
- [72] BAERENDS, E. J. ; ELLIS, D.E. ; ROS, P.: Self-consistent molecular Hartree-Fock-Slater calculations I, The computational procedure. In: *Chem. Phys.* 2 (1973), S. 41–51
- [73] DUNLAP, B. I. ; CONNOLLY, J. W. D. ; SABIN, J. R.: On some approximations in applications of $X\alpha$ theory. In: *J. Chem. Phys.* 71 (1979), S. 3396–3402
- [74] VAHTRAS, O. ; ALMLÖF, J. ; FEYEREISEN, M. W.: Integral approximations for LCAO-SCF calculations. In: *Chem. Phys. Lett.* 213 (1993), S. 514–518
- [75] FEYEREISEN, M. ; FITZGERALD, G. ; KOMORNICKI, A.: Use of approximate integrals in ab initio theory. An application in MP2 energy calculations. In: *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993), S. 359–363
- [76] RENDELL, A. P. ; LEE, T. J.: Coupled-cluster theory employing approximate integrals: An approach to avoid the input/output and storage bottlenecks. In: *J. Chem. Phys.* 101 (1994), S. 400–408
- [77] EICHKORN, K. ; TREUTLER, O. ; ÖHM, H. ; HÄSER, M. ; AHLRICHS, R.: Auxiliary Basis Sets to Approximate Coulomb Potentials. In: *Chem. Phys. Lett.* 242 (1995), S. 652–660
- [78] BERNHOLDT, D. E. ; HARRISON, R. J.: Large-scale correlated electronic structure calculations: the RI-MP2 method on parallel computers. In: *Chem. Phys. Lett.* 250 (1996), S. 477–484
- [79] EICHKORN, K. ; WEIGEND, F. ; TREUTLER, O. ; AHLRICHS, R.: Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. In: *Theor. Chem. Acc.* 97 (1997), S. 119–124
- [80] FRÜCHTL, H. A. ; KENDALL, R. A. ; HARRISON, R. J. ; DYALL, K. G.: An Implementation of RI-SCF on Parallel Computers. In: *Int. J. Quantum Chem.* 64 (1997), S. 63–69
- [81] IZMAYLOV, A. F. ; SCUSERIA, G. E.: Resolution of the identity atomic orbital Laplace transformed second order Møller-Plesset theory for nonconducting periodic systems. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008), S. 3421–3429
- [82] SODT, A. ; SUBOTNIK, J. E. ; HEAD-GORDON, M.: Linear scaling density fitting. In: *J. Chem. Physics* 125 (2006), S. 194109
- [83] JUNG, Y. ; SODT, A. ; GILL, P. M. W. ; HEAD-GORDON, M.: Auxiliary basis expansions for large-scale electronic structure calculations. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102 (2005), S. 6692–6697
- [84] VARGA, Š.: Density fitting of Coulomb integrals in electronic structure calculations of solids. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), S. 073103
- [85] TE VELDE, G. ; BAERENDS, E. J.: Numerical Integration for Polyatomic Systems. In: *J. Comput. Phys.* 99 (1992), S. 84–98
- [86] MINTMIRE, J. W. ; SABIN, J. R.: Local density functional methods in two-dimensionally periodic

- systems. I. The Atomic Hydrogen Monolayer. In: *Int. J. Quantum Chem.* 18 (1980), Nr. S14, S. 707–713
- [87] MINTMIRE, J. W. ; SABIN, J. R. ; TRICKEY, S. B.: Local-density-functional methods in two-dimensionally periodic systems. Hydrogen and beryllium monolayers. In: *Phys. Rev. B* 26 (1982), S. 1743–1753
- [88] BIRKENHEUER, U. ; BOETTGER, J. C. ; RÖSCH, N.: Charge separation and covalent bonding in metal oxide surfaces: A local density functional study on the MgO(001) surface. In: *J. Chem. Phys.* 100 (1994), S. 6826–6836
- [89] PRESS, W. H. ; TEUKOLSKY, S. A. ; VETTERLING, W. T. ; FLANNERY, Brian P.: *Numerical Recipes in C – The Art of Scientific Computing*. 2. Auflage. Cambridge University Press, 1992
- [90] VARGA, Š.: Long-Range Analysis of Density Fitting in Extended Systems. In: *Int. J. Quantum Chem.* 108 (2008), S. 1518–1527
- [91] VARGA, Š. ; MILKO, M. ; NOGA, J.: Density fitting of two-electron integrals in extended systems with translational periodicity: The Coulomb problem. In: *J. Chem. Phys.* 124 (2006), S. 034106
- [92] MANBY, F. R. ; KNOWLES, P. J.: Poisson Equation in the Kohn-Sham Coulomb Problem. In: *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001), S. 163001
- [93] MANBY, F. R. ; KNOWLES, P. J. ; LLOYD, A. W.: The Poisson equation in density fitting for the Kohn-Sham Coulomb problem. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), S. 9144–9148
- [94] MASCHIO, L. ; USVYAT, D. ; MANBY, F. R. ; CASASSA, S. ; PISANI, C. ; SCHÜTZ, M.: Fast local-MP2 method with density-fitting for crystals. I. Theory and algorithms. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), S. 075101
- [95] USVYAT, D. ; MASCHIO, L. ; MANBY, F. R. ; CASASSA, S. ; SCHÜTZ, M. ; PISANI, C.: Fast local-MP2 method with density-fitting for crystals. II. Test calculations and application to the carbon dioxide crystal. In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), S. 075102
- [96] PISANI, C. ; MASCHIO, L. ; CASASSA, S. ; HALO, M. ; SCHÜTZ, M. ; USVYAT, D.: Periodic Local MP2 Method for the Study of Electronic Correlation in Crystals: Theory and Preliminary Applications. In: *J. Comput. Chem.* 29 (2008), S. 2113–2124
- [97] KATOUDA, M. ; NAGASE, S.: Application of second-order Møller-Plesset perturbation theory with resolution-of-identity approximation to periodic systems. In: *J. Chem. Phys.* 133 (2010), S. 184103
- [98] AHLRICHS, R.: Efficient evaluation of three-center two-electron integrals over Gaussian functions. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004), S. 5119
- [99] JOHNSON, B. G. ; GILL, P. M. W. ; POPL, J. A.: The performance of a family of density functional methods. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 5612–5626
- [100] HERMAN, F. ; VAN DYKE, J. P. ; ORTENBURGER, I. B.: Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems. In: *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969), S. 807–811
- [101] PERDEW, J. P. ; WANG YUE: Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. In: *Phys. Rev. B* 33 (1986), S. 8800–8802
- [102] PERDEW, J. P.: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. In: *Phys. Rev. B* 33 (1986), S. 8822–8824
- [103] GHOSH, S. K. ; PARR, R. G.: Phase-space approach to the exchange-energy functional of the density-functional theory. In: *Phys. Rev. A* 34 (1986), S. 785–791
- [104] BECKE, A. D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic beha-

- vior. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), S. 3098–3100
- [105] LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R. G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), S. 785–789
- [106] VOSKO, S. H. ; WILK, L. ; NUSAIR, M.: Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. In: *Can. J. Phys.* 58 (1980), S. 1200–1211
- [107] CEDILLO, A. ; ROBLES, J. ; GÁZQUEZ, J. L.: New nonlocal exchange-energy functional from a kinetic-energy-density Padé-approximant model. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), S. 1697–1701
- [108] GYGI, F.: Electronic-structure calculations in adaptive coordinates. In: *Phys. Rev. B* 48 (1993), S. 11692–11700
- [109] PÉREZ-JORDÁ, J. M.: Change of variables for fully numerical electronic-structure calculations that concentrates the grid points in the atomic-core regions and is adequate for fast Fourier transforms. In: *Phys. Rev. A* 52 (1995), S. 2778–2784
- [110] CHALLACOMBE, M.: Linear scaling computation of the Fock matrix. V. Hierarchical Cubature for numerical integration of the exchange-correlation matrix. In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), S. 10037–10043
- [111] LEBEDEV, V. I.: Spherical quadrature formulas exact to orders 25–29. In: *Siberian Math. J.* 18 (1977), S. 99–107
- [112] DELLEY, B.: High Order Integration Schemes on the Unit Sphere. In: *J. Comput. Chem.* 17 (1996), S. 1152–1155
- [113] LEBEDEV, V. I. ; LAIKOV, D. N.: A quadrature formula for the sphere of the 131st algebraic order of accuracy. In: *Doklady Math.* 59 (1999), S. 477–481
- [114] GILL, P. M. W. ; JOHNSON, B. G. ; POPLE, J. A.: A standard grid for density functional calculations. In: *Chem. Phys. Lett.* 209 (1993), S. 506–512
- [115] MURRAY, C. W. ; HANDY, N. C. ; LAMING, G. J.: Quadrature schemes for integrals of density functional theory. In: *Mol. Phys.* 78 (1993), S. 997–1014
- [116] BAKER, J. ; ANDZELM, J. ; SCHEINER, A. ; DELLEY, B.: The effect of grid quality and weight derivatives in density functional calculations. In: *J. Chem. Phys.* 101 (1994), S. 8894–8902
- [117] TREUTLER, O. ; AHLRICHS, R.: Efficient molecular numerical integration schemes. In: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), S. 346–354
- [118] MURA, M. E. ; KNOWLES, P. J.: Improved radial grids for quadrature in molecular density-functional calculations. In: *J. Chem. Phys.* 104 (1996), S. 9848–9858
- [119] BOERRIGTER, P. M. ; TE VELDE, G. ; BAERENDS, E. J.: Three-dimensional Numerical Integration for Electronic Structure Calculations. In: *Int. J. Quantum Chem.* 33 (1988), S. 87–113
- [120] AVERILL, F. W. ; PAINTER, G. S.: Pseudospherical integration scheme for electronic-structure calculations. In: *Phys. Rev. B* 39 (1989), S. 8115–8121
- [121] PEDERSON, M. R. ; JACKSON, K. A.: Variational mesh for quantum-mechanical simulations. In: *Phys. Rev. B* 41 (1990), S. 7453–7461
- [122] BECKE, A. D.: A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. In: *J. Chem. Phys.* 88 (1988), S. 2547–2553
- [123] SAVIN, A.: A Combined Density Functional and Configuration Interaction Method. In: *Int. J. Quantum Chem.* 34 (1988), Nr. S22, S. 59–69
- [124] DELLEY, B.: An all-electron numerical method for solving the local density functional for poly-

- atomic molecules. In: *J. Chem. Phys.* 92 (1990), S. 508–517
- [125] STRATMANN, R. E. ; SCUSERIA, G. E. ; FRISCH, M. J.: Achieving linear scaling in exchange-correlation density functional quadratures. In: *Chem. Phys. Lett.* 257 (1996), S. 213–223
- [126] LIN, Z. ; JAFFE, J. E. ; HESS, A. C.: Multicenter Integration Scheme for Electronic Structure Calculations of Periodic and Nonperiodic Polyatomic Systems. In: *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), S. 2117–2127
- [127] TOWLER, M. D. ; ZUPAN, A. ; CAUSÀ, M.: Density functional theory in periodic systems using local Gaussian basis sets. In: *Comput. Phys. Commun.* 98 (1996), S. 181–205
- [128] FONSECA GUERRA, C. ; SNIJDERS, J. G. ; TE VELDE, G. ; BAERENDS, E. J.: Towards an order- N DFT method. In: *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998), S. 391–403
- [129] SHAO, Y. ; FUSTI MOLNAR, L. ; JUNG, Y. ; KUSSMANN, J. ; OCHSENFELD, C. ; BROWN, S. T. ; GILBERT, A. T. B. ; SLIPCHENKO, L. V. ; LEVCHENKO, S. V. ; O'NEILL, D. P. ; DISTASIO JR., R. A. ; LOCHAN, R. C. ; ET AL.: Advances in methods and algorithms in a modern quantum chemistry program package. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), S. 3172–3191
- [130] NEESE, F. ; WENNMOHS, F. ; HANSEN, A. ; BECKER, U.: Efficient, approximate and parallel Hartree-Fock and hybrid DFT calculations. A 'chain-of-spheres' algorithm for the Hartree-Fock exchange. In: *Chem. Phys.* 356 (2009), S. 98–109
- [131] LI, Y. S. ; WRINN, M. C. ; NEWSAM, J. M. ; SEARS, M. P.: Parallel Implementation of a Mesh-Based Density Functional Electronic Structure Code. In: *J. Comput. Chem.* 16 (1995), S. 226–234
- [132] BAKER, J. ; SHIREL, M.: *Ab initio* quantum chemistry on PC-based parallel supercomputers. In: *Parallel Comput.* 26 (2000), S. 1011–1024
- [133] BROWN, S. T. ; KONG, J.: IncDFT: Improving the efficiency of density functional theory using some old tricks. In: *Chem. Phys. Lett.* 408 (2005), S. 395–402
- [134] *Basic Linear Algebra Subprograms; Informationen unter <http://www.netlib.org/blas>*
- [135] LAWSON, C. L. ; HANSON, R. J. ; KINCAID, D. R. ; KROGH, F. T.: Basic Linear Algebra Subprograms for Fortran Usage. In: *ACM Transactions on Mathematical Software* 5 (1979), S. 308–323
- [136] HAVU, V. ; BLUM, V. ; HAVU, P. ; SCHEFFLER, M.: Efficient $O(N)$ integration for all-electron electronic structure calculation using numeric basis functions. In: *J. Comput. Phys.* 228 (2009), S. 8367–8379
- [137] RUDBERG, E. ; RUBENSSON, E. H. ; SALEK, P.: Kohn-Sham Density Functional Theory Electronic Structure Calculations with Linearly Scaling Computational Time and Memory Usage. In: *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011), S. 340–350
- [138] EISENSTAT, S. C. ; GURSKY, M. C. ; SCHULTZ, M. H. ; SHERMAN, A. H.: Yale sparse matrix package, I: The symmetric codes. In: *Int. J. Numer. Methods Eng.* 18 (1982), S. 1145–1151
- [139] SZABO, A. ; OSTLUND, N. S.: *Modern Quantum Chemistry, Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1. überarbeitete Auflage. McGraw-Hill, 1989
- [140] PARR, Robert B. ; YANG, Weitao: In: BRESLOW, R. (Hrsg.) ; GOODENOUGH, J. B. (Hrsg.) ; HALPERN, J. (Hrsg.) ; ROWLINSON, J. S. (Hrsg.): *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* Bd. 16 aus der Reihe *International Series of Monographs on Chemistry*. Oxford University Press, 1989. – ISBN 0–19–504279–4
- [141] HELGAKER, Trygve ; JØRGENSEN, Poul ; OLSEN, Jeppe: *Molecular Electronic-Structure Theory*. John Wiley & Sons, 2002. – ISBN 0 471 96755 6
- [142] MONKHORST, H. J. ; PACK, J. D.: Special points for Brillouin-zone integrations. In: *Phys. Rev.*

- B* 13 (1976), S. 5188
- [143] PULAY, P.: Convergence acceleration of iterative sequences. The case of SCF iteration. In: *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980), S. 393–398
- [144] PULAY, P.: Improved SCF convergence acceleration. In: *J. Comput. Chem.* 3 (1982), S. 556–560
- [145] HAMILTON, T. P. ; PULAY, P.: Direct inversion in the iterative subspace (DIIS) optimization of open-shell, excited-state, and small multiconfiguration SCF wave functions. In: *J. Chem. Phys.* 84 (1986), S. 5728–5734
- [146] CANCÈS, Eric ; DEFRANCESCHI, Mireille ; KUTZELNIGG, Werner ; LE BRIS, Claude ; MADAY, Yvon: Computational Quantum Chemistry: A Primer. In: BRIS, C. L. (Hrsg.) ; CIARLET, P. G. (Hrsg.): *Special Volume: Computational Chemistry* Bd. X aus der Reihe *Handbook of Numerical Analysis*. Elsevier, 2003. – ISBN 0–444–51248–9, S. 121–122
- [147] RUBENSSON, E. H. ; RUDBERG, E.: Bringing about matrix sparsity in linear-scaling electronic structure calculations. In: *J. Comput. Chem.* 32 (2011), S. 1411–1423
- [148] SCHWEGLER, E. ; CHALLACOMBE, M.: Linear scaling computation of the Hartree-Fock exchange matrix. In: *J. Chem. Phys.* 105 (1996), S. 2726–2734
- [149] KNUTH, Donald E.: In: *Sorting and Searching* Bd. 3 aus der Reihe *The Art of Scientific Computing*. 2. Auflage. Addison-Wesley, 1997. – ISBN 0–201–89685–0
- [150] DUNLAP, B. I.: Robust and variational fitting: Removing the four-center integrals from center stage in quantum chemistry. In: *Theochem* 529 (2000), S. 37–40
- [151] TYMCZAK, C. J. ; CHALLACOMBE, M.: Linear scaling computation of the Fock matrix. VII. Periodic density functional theory at the Γ point. In: *J. Chem. Phys.* 122 (2005), S. 134102
- [152] WEIGEND, F.: Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006), S. 1057–1065
- [153] SCHÄFER, A. ; HORN, H. ; AHLRICHS, R.: Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. In: *J. Chem. Phys.* 97 (1992), S. 2571
- [154] WEIGEND, F. ; AHLRICHS, R.: Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005), S. 3297–3305
- [155] WEIGEND, F. ; FURCHE, F. ; AHLRICHS, R.: Gaussian basis sets of quadruple zeta valence quality for atoms H-Kr. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), S. 12753–12762
- [156] WYCKOFF, R. W. G.: Kriterien für die hexagonalen Raumgruppen und die Kristallstruktur von beta-Quarz. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 63 (1926), S. 507–537
- [157] PERDEW, J. P. ; WANG, Y.: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 13244–13249
- [158] PERDEW, J. P. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M.: Generalized Gradient Approximation Made Simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), S. 3865–3868
- [159] KWAPIEN, K. ; SIERKA, M. ; DÖBLER, J. ; SAUER, J. ; HAERTELT, M. ; FIELICKE, A. ; MEIJER, G.: Structural Diversity and Flexibility of MgO Gas-Phase Clusters. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 50 (2011), S. 1716–1719
- [160] CSONKA, G. I. ; PERDEW, J. P. ; RUZSINSZKY, A. ; PHILIPSEN, P. H. T. ; LEBÈGUE, S. ; PAIER, J. ; VYDROV, O. A. ; ÁNGYÁN, J. G.: Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. In: *Phys. Rev. B* 79 (2009), S. 155107
- [161] HEYD, J. ; PERALTA, J. E. ; SCUSERIA, G. E. ; MARTIN, R. L.: Energy band gaps and lattice

- parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. In: *J. Chem. Phys.* 123 (2005), S. 174101
- [162] HAZEN, R. M.: Effects of temperature and pressure on the cell dimension and X-ray temperature factors of periclase. In: *Am. Mineral.* 61 (1976), S. 266–271
- [163] RUBENSSON, E. H. ; RUDBERG, E. ; SALEK, P.: Density matrix purification with rigorous error control. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), S. 074106
- [164] BÜRGI, H.-B. ; DUNITZ, J. D.: Kapitel 1, Molecular Structure and Coordinate Systems. In: *Structure Correlation* Bd. 1. Weinheim : VCH Verlagsgesellschaft, 1994, S. 4
- [165] GREENGARD, Leslie F.: *The Rapid Evaluation of Potential Fields in Particle Systems*, Yale University, Research Report YaleU/DCS/RR-533, April 1987
- [166] NIBOER, B. R. A. ; DE WETTE, F. W.: The internal field in dipole lattices. In: *Physica* 24 (1958), S. 422–431
- [167] DE WETTE, F. W. ; NIBOER, B. R. A.: The electrostatic potential in multipole lattices. In: *Physica* 24 (1958), S. 1105–1118
- [168] DE WETTE, F. W. ; SCHACHER, G. E.: Internal Field in General Dipole Lattices. In: *Physical Review* 137 (1965), S. A78–A91
- [169] MATERIAL STUDIO MODELING, *Version 4.0*, Accelrys Software Inc., 2005.
- [170] SMYTH, J. R. ; ITO, J.: The synthesis and crystal structure of a magnesium-lithium-scandium protopyroxene. In: *Am. Mineral.* 62 (1977), S. 1252–1257
- [171] GAJHEDE, M. ; LARSEN, S. ; RETTRUP, S.: Electron Density of Orthoboric Acid Determined by X-ray Diffraction at 105 K and *ab initio* Calculations. In: *Acta Cryst.* B42 (1986), S. 545–552
- [172] ENJALBERT, R. ; GALY, J.: A Refinement of the Structure of V_2O_5 . In: *Acta Cryst.* C42 (1986), S. 1467–1469

Publikationsliste des Verfassers

Der Verfasser ist an folgenden Veröffentlichungen beteiligt:

- (I) Burow, A. M. ; Sierka, M. ; Döbler, J. ; Sauer J.: Point defects in CaF_2 and CeO_2 investigated by the periodic electrostatic embedded cluster method. In: *J. Chem. Phys.* 130 (2009), S. 174710
- (II) Burow, A. M. ; Sierka, M. ; Mohamed F.: Resolution of identity approximation for the Coulomb term in molecular and periodic systems. In: *J. Chem. Phys.* 131 (2009), S. 214101
- (III) Götz, K. ; Meier, F. ; Gatti, Carlo ; Burow, A. M. ; Sierka, M. ; Sauer, J. ; Kaupp, M.: Modeling Environmental Effects on Charge Density Distributions in Polar Organometallics: Validation of Embedded Cluster Models for the Methyl Lithium Crystal. In: *J. Comput. Chem.* 31 (2010) S. 2568–2576
- (IV) Jerratsch, J. F. ; Shao, X. ; Nilius, N. ; Freund, H.-J. ; Popa, C. ; Ganduglia-Pirovano, M. V. ; Burow, A. M. ; Sauer J.: Electron Localization in Defective Ceria Films: A Study with Scanning-Tunneling Microscopy and Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011), S. 246801
- (V) Burow, A. M. ; Sierka, M.: Linear scaling hierarchical integration scheme for the exchange-correlation term in molecular and periodic systems. In: *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011), S. 3097
- (VI) Burow, A. M. ; Wende, T. ; Sierka, M. ; Włodarczyk, R. ; Sauer, J. ; Claes, P. ; Jiang, L. ; Meijer, G. ; Lievens, P. ; Asmis, K. R.: Structures and Vibrational Spectroscopy of Partially Reduced Gas-Phase Cerium Oxide Clusters. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011), S. 19393

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin, den 22. August 2011

Asbjörn Manfred Burow

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Joachim Sauer für die zur Verfügung gestellten Ressourcen und die von ihm gewährte Unterstützung meinen Dank aussprechen. Den großen Freiraum, der mir während meiner Promotion zugestanden wurde, und das damit entgegen gebrachte Vertrauen in meine wissenschaftliche Arbeit schätze ich sehr. Die hohe Diskussionsbereitschaft aller Kollegen im Arbeitskreis, die mich mit ihrer vielfältigen technischen und wissenschaftlichen Erfahrung unterstützten, förderte ein zügiges und ergebnisorientiertes Arbeiten. Ganz besonders möchte ich in dieser Beziehung Herrn Dr. Marek Sierka danken, der durch sein umfangreiches Wissen auf dem von mir bearbeiteten Themengebiet zu wichtigen Anregungen dieser Arbeit beigetragen hat. Ebenfalls muss ich an dieser Stelle Dr. Fawzi Mohamed für seine vielfältige theoretische Unterstützung hervorheben. Ferner danke ich Prof. Dr. Filip Furche von der University of California, Irvine für seine eingehenden Diskussionen im Bereich der numerischen Integration.

Außerdem danke ich dem Fonds der chemischen Industrie sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, im Rahmen des Centers of Excellence UNICAT und des Sonderforschungsbereichs 546, und schließlich der TURBOMOLE GmbH, die mich als außeruniversitäre Organisationen direkt und indirekt finanziell unterstützt haben.

Zuletzt sei den Gutachtern dieser Dissertation mein herzlichster Dank für ihre Mühe ausgesprochen, die Güte meiner Dissertation in gewissenhafter Weise festzulegen.